This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

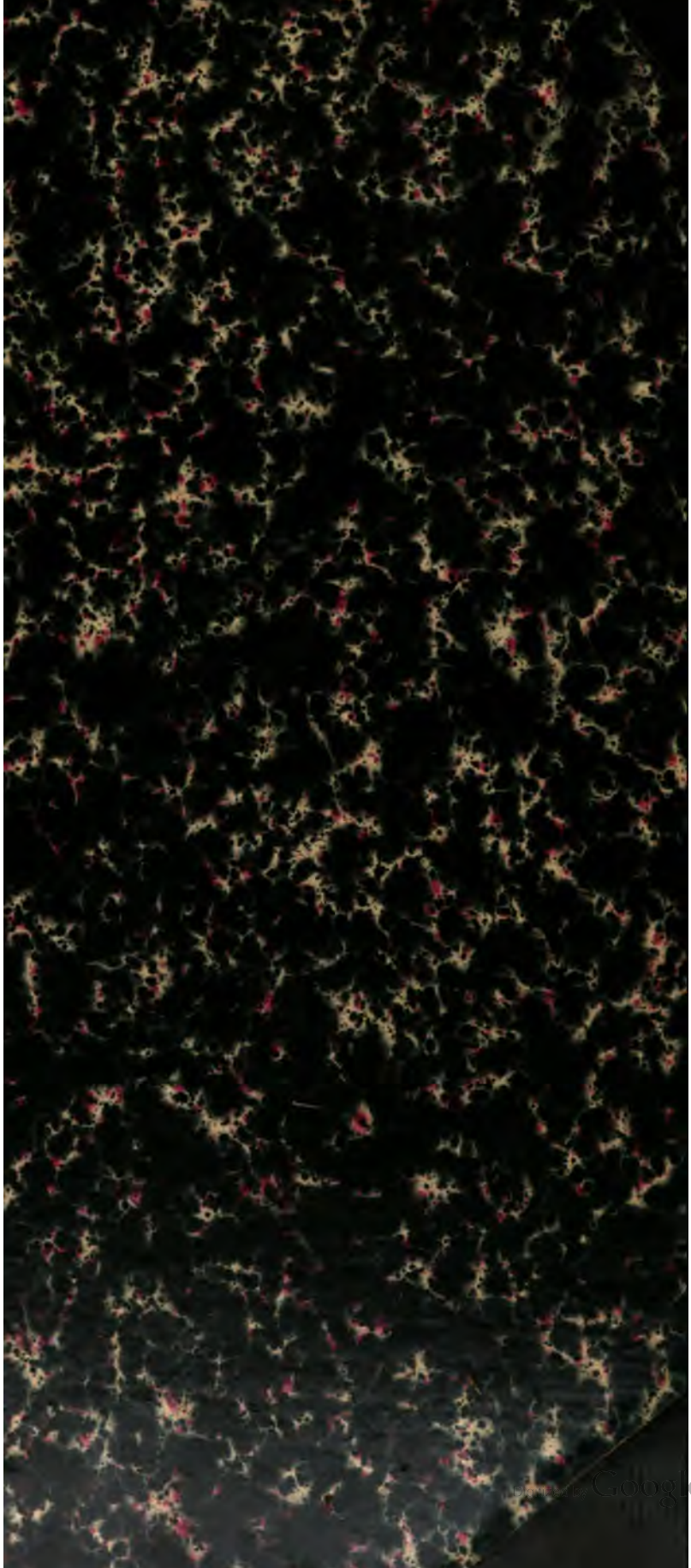
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`



AKA
0427
.C

Library of the Museum

OF

COMPARATIVE ZOÖLOGY,

AT HARVARD COLLEGE, CAMBRIDGE, MASS.

The gift of the K. Akademie der Wissenschaften

No. 132

January 8 – October 8, 1895

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

HUNDERTDRITTER BAND.

WIEN, 1894.
AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN CLASSE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

CIII. BAND. ABTHEILUNG II. b.

JAHRGANG 1894. — HEFT I BIS X.

(MIT 5 TAFELN UND 12 TEXTFIGUREN.)

WIEN, 1894.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

Digitized by Google

Digitized by Google

INHALT.

	Seite
I. Sitzung vom 4. Jänner 1894: Übersicht	3
II. Sitzung vom 11. Jänner 1894: Übersicht	6
III. Sitzung vom 18. Jänner 1894: Übersicht	52
IV. Sitzung vom 1. Februar 1894: Übersicht	59
V. Sitzung vom 8. Februar 1894: Übersicht	82
VI. Sitzung vom 15. Februar 1894: Übersicht	84
VII. Sitzung vom 1. März 1894: Übersicht	97
VIII. Sitzung vom 8. März 1894: Übersicht	99
IX. Sitzung vom 5. April 1894: Übersicht	167
X. Sitzung vom 12. April 1894: Übersicht	196
XI. Sitzung vom 19. April 1894: Übersicht	197
XII. Sitzung vom 4. Mai 1894: Übersicht	213
XIII. Sitzung vom 10. Mai 1894: Übersicht	273
XIV. Sitzung vom 25. Mai 1894: Übersicht	275
XV. Sitzung vom 7. Juni 1894: Übersicht	329
XVI. Sitzung vom 14. Juni 1894: Übersicht	333
XVII. Sitzung vom 21. Juni 1894: Übersicht	334
XVIII. Sitzung vom 5. Juli 1894: Übersicht	363
XIX. Sitzung vom 12. Juli 1894: Übersicht	365
XX. Sitzung vom 11. October 1894: Übersicht	473
XXI. Sitzung vom 18. October 1894: Übersicht	486
XXII. Sitzung vom 2. November 1894: Übersicht	491
XXIII. Sitzung vom 8. November 1894: Übersicht	506
XXIV. Sitzung vom 16. November 1894: Übersicht	508
XXV. Sitzung vom 29. November 1894: Übersicht	547
XXVI. Sitzung vom 6. December 1894: Übersicht	605
XXVII. Sitzung vom 13. December 1894: Übersicht	663

Arnstein H., Notiz über das Verhalten des trimethylgallussauren Calciums bei der trockenen Destillation 215

Bamberger M., Zur Kenntniss der Überwallungsharze. (II. Abhandlung.) (Mit 1 Textfigur) 445

Digitized by Google

Seite

Brunner K., Bildung von Propyltartronsäuren aus den Dibutyryldicyaniden 635
Bryk E., Über die Einwirkung von Jod und Kalilauge auf Harnsäure 459
Cohn P., Über einige Derivate des Phenylindoxazens. (I. Mittheilung) 527
Emich F., Über die Einwirkung des Stickoxydes auf einige Metalle bei höherer Temperatur 299
Fortner P. und *Skraup Zd. H.*, Über propionylirte Schleimsäureester 119
Franz R., Über die Umwandlung der Citraconsäure in Mesaconsäure 100
Georgievics G. v., Über das Wesen des Färbeprocesses 589
Gintl W. H., Über das Verhalten des äthylglycolsauren Kalkes bei der trockenen Destillation 693
Goldschmiedt G. und *Hemmelmayr F., v.*, Über das Scoparin. (II. Abhandlung.) (Mit 1 Textfigur) 227
Gregor G., Über die Einwirkung von Jodmethyl auf Resacetophenonkalium 392
Heinisch W., Über einige Derivate der Veratrumsäure und des Veratrols 171
— Über die trockene Destillation des Kalksalzes der Diäthylprotocatechusäure. 177
Herzig J. und *Smoluchowski Th, v.*, Zur Kenntniss des Aurins . . 8
— Über Brasilin und Hämatoxylin 86
— und *Meyer H.*, Über den Nachweis und die Bestimmung des an Stickstoff gebundenen Alkyls. (Mit 4 Textfiguren) . 492
— Studien über Quercetin und seine Derivate. (X. Abhandlung) 567
— und *Pollak J.*, Über die Einwirkung von Alkalien auf bromirte Phloroglucinderivate 584
Hübner E., Über das Verhalten der Kalksalze einiger aromatischer Äthersäuren bei der trockenen Destillation 607
Jeiteles B., Über ein Cyanid und eine Carbonsäure des Isochinolins 697
Johanny G., Über die aus der Einwirkung von Blausäure auf ungesättigte Aldehyde hervorgehenden Verbindungen (II. Mittheilung) 347
Jolles Ad., Das Margarin, seine Verdaulichkeit und sein Nährwerth im Vergleich zur reinen Naturbutter [Preis: 20 kr. = 40 Pfg.] 147
Kratschmer F. und *Wiener E.*, Grundzüge einer neuen Bestimmungsmethode der Kohlensäure in der Luft 384
Kulisch V., Über eine Synthese von Chinolin 206
Lachowicz Br., Zur Einwirkung der Anilinbasen auf Benzoin . . 331
Lieben Ad., Bemerkungen über die Constitution der fetten Säuren und die Löslichkeit ihrer Salze. (Mit 5 Tafeln) 336
Lippmann Ed., Über ein isomeres Jodmethyl-Brucin 54

Digitized by Google

Seite

Mach H., Untersuchungen über Abietinsäure. (II. Mittheilung.) (Mit 1 Textfigur) 509
Mangold C., Einige Beiträge zur Kenntniss der Ricinusöl-, Ricinelaïdin- und Ricinstearolsäure 277
Margulies R., Über die Oxydation normaler fetter Säuren 203
Mauthner J. und *Suida W.*, Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins (I. Abhandlung.) (Mit 2 Textfiguren) 21
— — Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins. (II. Abhandlung) 286
Meyer H., Über einige Derivate der Picolinsäure und die Überführung derselben in α-Amidopyridin 128
Neumann G., Mangantrichlorid und Chlorokupfersäuren 368
— Quantitative Analyse von Schwermetallen durch Titriren mit Natriumsulfid 374
Niemiłowicz L., Über die α-Epichlorhydrinpiperidin-Verbindungen 61
Pollak F., Studien über die synthetische Bildung von Mesoweinsäure und Traubensäure 425
Pomeranz C., Synthese des Isochinolins und seiner Derivate. (I. Mittheilung) 219
— Über den Phenyläther des Glycolaldehyds 627
Prelinger O., Über Stickstoffverbindungen des Mangans 315
Přibram R. und *Glücksmann C.*, Über die Bildung von α-Naphtoldithiocarbonsäure 478
Pum C., Über das Verhalten von Hydrojodcinchonin zu Wasser . 401
Ratz Fl., Über das Cinchotenin 677
Roithner E., Zur Kenntniss des Äthylenoxydes 549
Skraup Zd. H., Über die Constitution der Verbindungen von Chinaalkaloiden mit Äthyljodid 388
— Über die Affinität einiger Basen in alkoholischer Lösung . 665
Valenta E., Über die Löslichkeit des Chlor-, Brom- und Jodsilbers in verschiedenen anorganischen und organischen Lösungsmitteln 191
Vortmann G., Elektrolytische Bestimmung der Halogene. (I. Mittheilung) 198
Wechsler A., Zur Kenntniss des Resacetophenons 181
Wenzel F., Synthese des Kynurins 409
Zawałkiewicz Z., Über eine neue pyknometrische Dichtebestimmungs-Methode der weichen Fette. (Mit 3 Textfiguren) . . 75

Digitized by Google

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIII. BAND. I. HEFT.

ABTHEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

JAN 6 1895

I. SITZUNG VOM 4. JÄNNER 1894.

Der Vorsitzende gibt Nachricht von dem am 1. Jänner l. J. erfolgten Ableben des ausländischen correspondirenden Mitgliedes dieser Classe Herrn Professor Dr. Heinrich Hertz in Bonn.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Der Secretär legt die aus dem erschienenen 60. Band (Jahrgang 1893) veranstaltete Collectiv-Ausgabe der Berichte der Commission für Erforschung des östlichen Mittelmeeres (Zweite Reihe), ferner das Heft X (December 1893) der Monatshefte für Chemie vor.

Das k. k. Ministerium für Cultus und Unterricht übermittelt ein im Gesandtschaftswege für die Bibliothek der kaiserl. Akademie eingelangtes Druckwerk: »Études des Gîtes Minéraux de la France«, publicirt im Auftrage des französischen Ministeriums der öffentlichen Arbeiten.

Das Präsidium der mathematischen Gesellschaft an der kaiserl. Universität in Moskau ladet die kaiserl. Akademie zur Theilnahme an der aus Anlass des 25jährigen Bestandes dieser Gesellschaft am 21. Jänner l. J. daselbst stattfindenden feierlichen Sitzung ein.

Das ungarische Central-Bureau für ornithologische Beobachtungen in Budapest zeigt an, dass diese neugegründete Anstalt mit 1. Jänner 1894 ihre Thätigkeit in der Organisirung des Beobachtungsnetzes begonnen hat.

Digitized by Google

Das w. M. Herr Prof. L. Pfaundler übersendet eine Arbeit aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Graz von Prof. Dr. F. Streintz: »Über eine Beziehung zwischen der elektromotorischen Kraft des Daniell-Elementes und dem Verhältnisse des Salzgehaltes seiner Lösungen.«

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. F. Mertens in Graz übersendet eine Abhandlung: »Über die Fundamentalgleichung eines Gattungsbereiches algebraischer Zahlen.«

Herr Prof. Dr. C. Nicoladoni in Innsbruck übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Die Skoliose des Lendensegmentes.« (Fortsetzung.)

Das w. M. Herr Hofrath C. Claus überreicht eine für die Denkschriften bestimmte Abhandlung unter dem Titel: »Zoologische Ergebnisse der Tiefsee-Expedition im östlichen Mittelmeere auf S. M. Schiff »Pola«. III. Die Holocypriden und ihre Entwicklungsstadien. Gesammelt 1890, 1891, 1892, 1893.«

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer überreicht eine Mittheilung von Dr. R. Daublebsky v. Sterneck: »Abzählung der Primzahlen von der Form $100n+1$«.

Der Secretär Herr Hofrath J. Hann überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: »Beiträge zum täglichen Gange der meteorologischen Elemente in den höheren Luftschichten.«

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Loewy, M., Recherches sur la détermination des constantes des chlichés photographiques du ciel. Paris, 1893; 4°.

Ministère des Trauvaux publics, Études des Gîtes Minéraux de la France. Publiées sous les auspices de M. le Ministre de Travaux publics par le Service des Topo-

Digitized by Google

graphies souterraines. Bassin houiller et permin d'Autun et d'Épinac. Fascicule IV. Flore Fossilie. IIme Partie par B. Renault. (Atlas). Paris, 1893; 4°.

Mayor, A., Louis Agassiz, sa vie et sa correspondance. Traduit de l'Anglais. (Orné d'un portrait d'Agassiz.) Neuchâtel, 1887; 8°.

Vincenti Giuseppe. La Fonografia universale Michela e la Fono-Telegrafia universale Vincenti. Torino 1893; Folio.

Digitized by Google

II. SITZUNG VOM 11. JÄNNER 1894.

Das k. k. Finanzministerium übermittelt ein Exemplar der von demselben verfassten Tabellen zur Währungs-Statistik.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. J. Wiesner übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Pflanzenphysiologische Mittheilungen aus Buitenzorg.« I. II.

Herr Professor Dr. L. Weinek, Director der k. k. Sternwarte in Prag, übermittelt weitere Fortsetzungen seiner neuesten Mondarbeiten.

Herr Prof. Dr. J. Finger in Wien übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: »Das Potential der inneren Kräfte und die Beziehungen zwischen den Deformationen und den Spannungen in elastisch isotropen Körpern bei Berücksichtigung von Gliedern, die bezüglich der Deformationselemente von dritter, beziehungsweise zweiter Ordnung sind«.

Die Herren Professoren Dr. J. Mauthner und Dr. W. Suida in Wien übersenden eine gemeinsam ausgeführte Arbeit unter dem Titel: »Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins« (I. Abhandlung).

Herr Prof. Dr. R. v. Lendenfeld in Czernowitz übersendet als Anhang zu seiner Abhandlung: »Tetractionelliden der Adria« eine Mittheilung über die Lithistiden.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht eine im I. chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien von den

Digitized by Google

Herren Dr. J. Herzig und Th. v. Smoluchowski ausgeführte Arbeit: »Zur Kenntniss des Aurins«.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Wien überreicht eine Abhandlung: »Über die Anzahl der Darstellungen einer ganzen Zahl durch gewisse Formen«.

Herr J. Liznar, Adjunct der k. k. Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus in Wien, überreicht den fünften und zugleich letzten vorläufigen Bericht über die im verflossenen Sommer von ihm ausgeführten erdmagnetischen Messungen.

Digitized by Google

Zur Kenntniss des Aurins

von

J. Herzig und **Th. v. Smoluchowski.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Schon vor längerer Zeit hat der Eine von uns[1] darauf aufmerksam gemacht, dass das Acetylaurin, sowie die Acetylrosolsäure einer erneuerten gründlichen Bearbeitung bedürfen, da die hiefür geltenden Constitutionsformeln sehr unwahrscheinlich sind. Diese Verbindungen werden als Additionsproducte von Essigsäure-Anhydrid und Aurin, respective Rosolsäure betrachtet, und es ist wohl nicht gut denkbar, dass bei einer Acetylirung eine Addition von Anhydrid stattfinde, ohne dass die beiden vorhandenen Hydroxylwasserstoffe ersetzt werden. Das genaue Studium dieser Verbindungen, welches daraufhin unternommen wurde, ergab zwar ein analytisch ganz klares Resultat, aber die Erklärung desselben im Sinne der jetzt herrschenden Auffassung von der Constitution des Aurins bietet grosse Schwierigkeiten, und zwar schon desshalb, weil die Frage nach der Configuration dieser Körper in naher Beziehung steht zu den Problemen, welche in der Rosanilin- und Auringruppe zu den schwierigsten gehören, und deren Discussion noch jetzt nicht ganz abgeschlossen ist. Obwohl wir die Constitution der Acetylderivate noch nicht ganz sicher ermittelt haben, wollen wir doch unsere bisherigen Resultate hiemit bekanntgeben, da seit der oben citirten Publication schon einige Zeit verstrichen ist und wir uns dieses Arbeitsgebiet sichern möchten.

[1] Monatshefte für Chemie, XIII, S. 422.

Digitized by Google

Das Acetylaurin wurde zuerst von Graebe und Caro[1] dargestellt. In der Folge haben Dale und Schorlemmer[2] dieselbe Verbindung erhalten. Endlich hat auch Zulkowsky[3] das Acetylaurin in Händen gehabt. Caro und Graebe geben den Schmelzpunkt bei 159—160° an, während Dale und Schorlemmer denselben bei 168° fanden. Die von Caro und Graebe angeführten Analysen stimmen mit ihrer Auffassung ganz gut überein, während einige der Analysen von Dale und Schorlemmer im Kohlenstoffgehalte gegen die theoretisch geforderte Zahl eine Differenz von nahezu einem Percent ergeben.

	Berechnet für $C_{19}H_{14}O_3+(C_2H_3O)_2O$	Caro und Graebe		Dale und Schorlemmer			
C ...	70·41	70·50	70·16	69·69	69·88	70·18	69·57
H ...	5·10	5·45	5·43	5·70	5·38	5·40	5·18

Die von Zulkowsky publicirten Zahlen stimmen mit denen von Caro und Graebe besser überein.

Wir haben nun das Acetylaurin wiederholt dargestellt und dasselbe einer gründlichen Reinigung und Analyse unterworfen. Dabei hatten wir Aurine verschiedener Provenienz zur Verfügung, welche aber allerdings sämmtliche nach dem Verfahren von Zulkowsky dargestellt waren. Herr Prof. Zulkowsky war ausserdem so liebenswürdig, uns zum Vergleich ein reines, von ihm selbst dargestelltes Aurin zu überlassen, wofür wir ihm hiemit unseren besten Dank abstatten.

Die Resultate, die wir beim Studium dieser Verbindungen erhalten haben, sind folgende.

Den Schmelzpunkt des Acetylaurins fanden wir übereinstimmend mit Dale und Schorlemmer bei 168—169°. Bei oftmaligem Umkrystallisiren steigt er noch ein wenig und wird bei 171—172° ganz constant.

Was unsere Analysenbefunde betrifft, so sind die von uns erhaltenen Zahlen für den Kohlenstoffgehalt noch niederer als alle bis jetzt von den bereits oben citirten Autoren gefundenen

[1] Berl. Ber., XI, 1122.

[2] Ann. der Chemie, 196, S. 84.

[3] Ann. der Chemie, 202, S. 191.

Digitized by Google

Werthe, so zwar, dass wir gezwungen sind, dem Acetylaurin eine andere Zusammensetzung zuzuschreiben als die bisher geltende.

Die Analysen der Präparate verschiedener Provenienz lieferten nämlich folgende Daten:

I. 0·2754 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6973 *g* Kohlensäure und 0·1262 *g* Wasser.
II. 0·2473 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6226 *g* Kohlensäure und 0·1151 *g* Wasser.
III. 0·2440 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6183 *g* Kohlensäure und 0·1100 *g* Wasser.
IV. 0·2395 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6062 *g* Kohlensäure und 0·1117 *g* Wasser.
V. 0·2350 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5952 *g* Kohlensäure und 0·1098 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	69·05	68·67	69·11	69·03	69·08
H	5·09	5·17	5·01	5·20	5·19

Aus nachstehender Zusammenstellung ist zu ersehen, dass diese Zahlen viel besser auf die Formel $C_{25}H_{22}O_7$ als auf die alte mit $C_{23}H_{20}O_6$ übereinstimmen.

	Berechnet für $C_{23}H_{20}O_6$	Berechnet für $C_{25}H_{22}O_7$	Mittel der gefundenen Zahlen
C	70·41	69·12	68·98
H	5·10	5·07	5·13

Beide Formeln, $C_{23}H_{20}O_6$ und $C_{25}H_{22}O_7$, haben das gemeinsam, dass sie sich von einem Körper $C_{19}H_{16}O_4$ durch Acetylirung ableiten lassen, während das Aurin die Formel $C_{19}H_{14}O_3$ besitzt. Durch den Eintritt zweier Acetylgruppen in das Molekül $C_{19}H_{16}O_4$ erhält man die bisher geltende Formel des Acetylaurins $C_{23}H_{20}O_6$, die neue Formel $C_{25}H_{22}O_7$ verlangt hingegen den Austausch von drei Wasserstoffatomen gegen Acetylgruppen.

Der Gedanke, durch Bestimmung der Acetyle die neue Formel noch besser als durch Analyse zu stützen, liegt daher

Digitized by Google

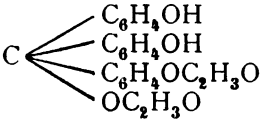
sehr nahe. Von allen üblichen Methoden zur Acetylbestimmung konnte a priori nur die durch die Destillation in Betracht kommen. Leider gab auch diese nicht sichere Zahlen insofern, als beim Überdestilliren der gebildeten Essigsäure kein scharfes Ende zu erreichen war, so zwar, dass die Flüssigkeit immer noch eine Spur von Ätzkali neutralisirte. Es scheint, als ob sich das Aurin bei der Einwirkung concentrirter Säuren spurenweise unter Bildung saurer flüchtiger Körper zersetzen würde. Wie weit die von uns ausgeführten Acetylbestimmungen trotzdem als für das Vorhandensein dreier Acetylgruppen beweisend angesehen werden können, möge man aus folgender Zusammenstellung schliessen.

Angewandte Substanz: 1·2440 *g*, Titre der Kalilauge 0·0044 *g* KOH.

I. Destillat, 100 cm^3, verlangte 70·2 cm^3 Kalilauge,
II. » 100 cm^3, » 30·0 cm^3 »
III. » 100 cm^3, » 10·2 cm^3 »
IV. » 100 cm^3, » 4·0 cm^3 »
V. » 250 cm^3, » 1·0 cm^3 »

Die Destillate VI, VII und VIII zu je 250 cm^3 verlangten 0·7, 0·5 und 0·8 cm^3 Kalilauge. Berechnet man die Essigsäure aus den Destillaten I, II, III und IV, so ergibt sich die Zahl 43·3 in Percenten, während die Formel $C_{25}H_{22}O_7$ für drei Acetylgruppen 41·49% Essigsäure erfordert. Weitere zwei Versuche, wobei wir unter denselben Verhältnissen ganz ähnliche Resultate erzielten, wollen wir nicht des Näheren anführen. Es soll nun keineswegs behauptet werden, dass die gefundenen Zahlen absolut beweisend sind, wenn man aber bedenkt, dass die alte Formel für zwei Acetylgruppen 30·61% Essigsäure verlangt, so kann man doch wohl sagen, dass die von uns erhaltenen Zahlen eher für die Richtigkeit der neuen, als für die der alten Formel sprechen.

Die Autoren, die zuerst Acetylaurin dargestellt und ihm folgende Constitutionsformel



Digitized by Google

zugeschrieben haben, lösten das Aurin in der Kälte oder höchstens bei Wasserbadtemperatur in Anhydrid auf. Es lag daher für sie immerhin die Möglichkeit vor, dass bei der weiteren Einwirkung von Essigsäure-Anhydrid zumal bei höherer Temperatur auch eine Substitution der Hydroxylwasserstoffe eintreten werde. Dies ist nun nach unseren Erfahrungen nicht der Fall. Wir erhielten das Acetylaurin durch Kochen des Aurins mit Anhydrid und Natriumacetat und konnten uns davon überzeugen, dass durch neuerliche Behandlung des fertigen Acetylaurins mit Anhydrid und Natriumacetat keine weitere Substitution vor sich geht. Auch Acetylchlorid bei 150° im Rohr ist ohne Einwirkung auf das Acetylaurin. Man kann daher im Acetylaurin keine freie Hydroxylgruppe annehmen. Damit stimmt auch die Thatsache überein, dass man diese Verbindungen sehr lange mit verdünnter Kalilauge schütteln kann, ohne dass sie sich lösen.

Wir wollen es aber nicht zu bemerken unterlassen, dass auch wir die von Caro und Graebe erwähnte leichte Verseifbarkeit beobachteten. Acetylaurin wurde in der Kälte mit Alkohol befeuchtet, eine concentrirte alkoholische Lösung von Kali hinzugefügt, dann sofort mit viel Wasser verdünnt, wobei sich momentan Alles gelöst hat. Beim Ansäuern mit Essigsäure schied sich alsbald ein rother Körper aus, der nach dem Abfiltriren, Waschen und Trocknen sich bei der Analyse als nahezu reines Aurin erwies.[1]

0·2530 *g* bei 110° getrockneter Substanz ergaben 0·7221 *g* Kohlensäure und 0·1110 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{14}O_3$	Berechnet für $C_{19}H_{13}O_3(OC_2H_3O)$
C	77·84	78·62	75·67
H	4·87	4·82	5·10

[1] Es sei hervorgehoben, dass wir oft aus einem durch Verseifung erhaltenen Aurin das Acetylproduct regenerirt und immer denselben Körper wieder bekommen haben.

Digitized by Google

Durch die Versuche von Ackermann[1] ist die Anwesenheit zweier Hydroxylgruppen im Aurin sicher nachgewiesen. Das Acetylaurin enthält nun, wie bereits oben erwähnt, gar kein freies Hydroxyl mehr. Es muss daher consequenterweise im Acetylderivat von der Formel $C_{25}H_{22}O_7$ der Rest des Diacetylaurins $C_{23}H_{18}O_5$ präformirt vorhanden sein. Bei Gegenüberstellung dieser beiden Formeln sieht man, dass der Körper $C_{25}H_{22}O_7$ angesehen werden könnte als eine lose moleculare Verbindung von Diacetylaurin und Essigsäure. In der That kennt man solche Verbindungen des Aurins mit anorganischen und organischen Säuren, so dass die Annahme einer molecularen Verbindung bei oberflächlicher Betrachtung ganz plausibel erscheint. Geht man aber auf die Sache näher ein, so muss diese Erklärung als sehr unwahrscheinlich fallen gelassen werden. Die Gründe, die dagegen sprechen, sind wesentlich folgende:

Dale und Schorlemmer,[2] denen wir das Studium der Salze des Aurins verdanken, haben schon bemerkt, dass die Salze des Aurins mit Säuren die rothe Farbe des Aurins besitzen, während die Verbindungen mit den Bisulfiten und dem Essigsäure-Anhydrid farblos sind wie Leukaurin oder Hydrocyanaurin. »Es scheint demnach«, heisst es weiter, »dass die chemische Constitution der Glieder beider Gruppen verschieden ist.« Diese beiden Gruppen unterscheiden sich aber ausserdem auch noch dadurch, dass die Verbindungen mit Säuren ausserordentlich leicht zersetzlich sind, während die anderen Substanzen sich als stabiler erweisen. Salzsäure und Schwefelsäure lassen sich beispielsweise aus ihren Verbindungen mit dem Aurin schon durch kaltes Wasser wegwaschen, während das Acetylaurin selbst mit kochendem Wasser behandelt werden kann, ohne auch nur eine Spur Essigsäure zu liefern. Ebensowenig lässt sich die Essigsäure durch directes Erhitzen entfernen, da selbst die geschmolzene Verbindung noch keine Änderung in ihrer Zusammensetzung erlitten hat. Mit Bezug auf die Farblosigkeit des Acetylaurins könnte man vielleicht

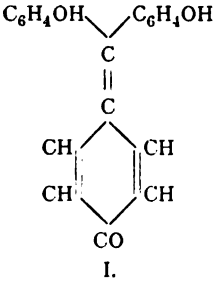
[1] Berl. Ber., XVII, S. 1627.

[2] Ann. Chem. Pharm., 196, S. 90.

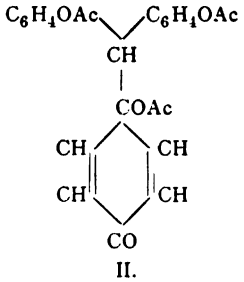
Digitized by Google

noch den Einwand erheben, dass ja möglicherweise schon das Diacetylaurin farblos ist, und dass dann selbstverständlich auch die Essigsäureverbindung desselben farblos sein muss. Aber auch dagegen lässt sich ein allerdings nicht ganz vollgiltiges Argument erbringen, indem die von Ackermann dargestellten Dialkyläther des Tetrabrom- und Tetranitroaurins nicht farblos sind. Immerhin glauben wir im Rechte zu sein, wenn wir der Ansicht von Dale und Schorlemmer beipflichten und daraus den Schluss ziehen, dass das Acetylaurin ähnlich constituirt sein muss wie Leukaurin und Hydrocyanaurin.

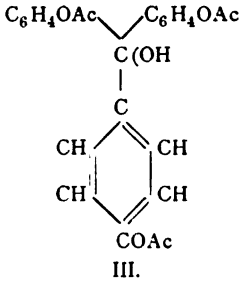
Vom obigen Gesichtspunkte aus bieten sich für die Constitution des Acetylaurins zunächst zwei Möglichkeiten dar, welche sich mit Zugrundelegung der Aurinformel von Nietzki folgendermassen entwickeln lassen. Ist das Aurin nach Schema I zusammengesetzt, so könnte das Acetylaurin entweder nach Schema II oder III constituirt sein:



I.



II.



III.

Die Formel II enthält gar kein freies Hydroxyl mehr und damit wäre erklärt, warum das Acetylaurin in Kali unlöslich ist und wesshalb alle Versuche, eine weitere Acetylgruppe in das Molekül einzuführen, missglückt sind. Andererseits müsste man, um den Parallelismus mit den Leukoverbindungen aufrecht halten zu können, annehmen, dass das Wesentliche an der Bildung der Leukoverbindungen nicht die Umwandlung des Chinonsauerstoffes in die Hydroxylgruppe, sondern die Aufhebung der doppelten Bindung beim Methankohlenstoff ist. Diese Annahme scheint uns aber nach allen in der Literatur vorliegenden Beobachtungen unwahrscheinlich und unstatthaft.

Bei Formel III fällt die oberwähnte Schwierigkeit vollkommen hinweg, da wir es hier in der That mit einem Körper

Digitized by Google

zu thun haben, der ganz analog den Leukoverbindungen zusammengesetzt ist. Allein auch diese Formel erscheint uns nicht genügend sicher, weil in derselben ein freies Hydroxyl vorkommt und das gesammte Verhalten des Acetylaurins dafür zu sprechen scheint, dass kein durch Acetyl ersetzbares Wasserstoffatom in dieser Verbindung vorhanden ist. Allerdings sind die Carbinolverbindungen der complicirteren Triphenylmethanderivate nicht so gründlich studirt, um den Schluss als ganz unmöglich erscheinen zu lassen, dass sich einige Carbinolverbindungen beim Acetyliren so verhalten könnten, wie es bei manchen Verbindungen bei der Behandlung mit Kali und Jodalkyl nach den Beobachtungen von Graebe,[1] Kostanecki[2] und Herzig[3] der Fall ist. Besagte Autoren fanden, dass bestimmte Substanzen, welche sicherlich Hydroxylgruppen enthalten, sich sehr schwer oder auch gar nicht alkyliren lassen.

Bevor wir aber in der Discussion weiter schreiten, möchten wir eines Versuches erwähnen, der eine Entscheidung zwischen Formel II und III herbeiführen sollte. Der Gedankengang, der uns dabei geleitet hat, war folgender. Das Chinonsauerstoffatom ist im Aurin durch Wasserstoff leicht in die Hydroxylgruppe umzuwandeln. Nun enthält das Schema II noch die intacte Carbonylgruppe, während sie in der Formel III nicht mehr vorhanden ist.

Man sollte daher denken, dass ein Körper nach Schema II unter Bildung einer neuen Hydroxylgruppe reducirbar wäre, während dies nach Formel III nicht der Fall sein könnte. Acetylaurin wurde daher der Einwirkung von Zinkstaub in essigsaurer Lösung unterworfen, und zwar ging die Einwirkung zuerst in der Kälte vor sich und erst dann wurde die Reaction am Wasserbade zu Ende geführt. Nachdem sich kein Wasserstoff mehr entwickelt hatte, wurde die Reactionsmasse in Wasser eingetragen und die ganze Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterliess nach dem Abdestilliren eine weisse, krystallinische Masse, welche mehrfach aus absolutem Alkohol umkrystallisirt den constanten Schmelzpunkt 136—137° besass.

[1] Ann. der Chemie, 269, S. 301.

[2] Monatshefte für Chemie, XII, S. 320.

[3] Monatshefte für Chemie, V, S. 72; IX, S. 548; XII, S. 161 und 177

Digitized by Google

Es ist dies derselbe Schmelzpunkt, den Graebe[1] für das Triacetylleukaurin angibt und den wir bei derselben Verbindung zu beobachten bisher oft Gelegenheit hatten. Die mit dem Körper ausgeführten Analysen zeigten, dass hier in der That Triacetylleukaurin vorliegt.

I. 0·2182 *g* bei 100° getrockneter Substanz ergaben 0·5740 *g* Kohlensäure.

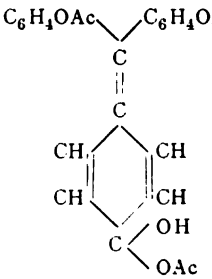
II. 0·2227 *g* bei 100° getrockneter Substanz ergaben 0·5873 *g* Kohlensäure und 0·1077 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

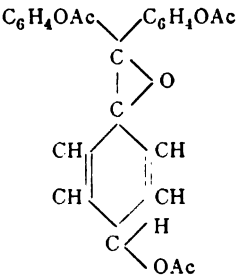
	Gefunden		Berechnet für $C_{25}H_{22}O_6$
	I.	II.	
C	71·75	71·92	71·77
H	—[2]	5·38	5·26

Für die Constitution des Acetylaurins hat dieser Versuch schon desshalb eine grosse Bedeutung, weil er der schlagendste Beweis für die Anwesenheit von drei Acetylgruppen in demselben ist. Weiterhin ist dadurch sicher festgestellt, dass die drei Acetylgruppen im Acetylaurin dieselbe Stellung haben müssen wie im Acetylleukaurin, und darum erscheinen alle bereits behandelten möglichen Fälle bis auf Schema III höchst unwahrscheinlich und müssen daher fallen gelassen werden.

Wir müssen aber zum Schlusse noch zwei weitere Möglichkeiten in Betracht ziehen, deren Beurtheilung schon desshalb grosse Schwierigkeiten verursacht, weil wir das Verhalten analoger Verbindungen fast gar nicht kennen. Diese beiden möglichen Fälle mögen durch Schema IV und V verdeutlicht werden.



IV.



V.

[1] Berl. Ber., XI, S. 1117.

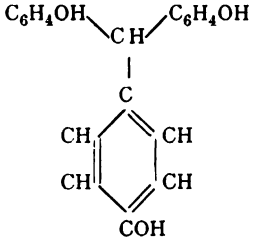
[2] Die Bestimmung des Wasserstoffes ist verunglückt.

Digitized by Google

Formel IV enthält wieder eine freie Hydroxylgruppe, allein wenn wir schon bei der Carbinolformel die Möglichkeit nicht ausgeschlossen haben, dass eine derartige Hydroxylgruppe sich anders gegen Acetyl verhalten könnte wie gewöhnlich, so können wir dies mindestens mit derselben Wahrscheinlichkeit auch hier thun. Ein weiterer Einwand gegen diese Formel wäre der, dass die doppelte Bindung beim Methankohlenstoff nicht aufgehoben erscheint, wodurch der Parallelismus mit den Leuko- und Hydrocyanverbindungen gestört wäre.

Gegen das Schema V lässt sich gar kein Einwand erheben, da sich dasselbe mit den bisher von uns ermittelten Thatsachen in jeder Beziehung in Einklang bringen lässt. Allerdings konnten wir leider auch keinen directen stricten Beweis für diese Formel erbringen.

Bei der Reduction des Acetylaurins zu Acetylleukaurin müsste sowohl bei IV als wie bei V eine Wanderung des Wasserstoffes vom Chinon- zum Methankohlenstoff und eine subsequente Verschiebung der doppelten Bindungen stattfinden, da das Leukaurin schon mit Rücksicht auf die Hydrocyanverbindungen[1] folgende Constitution



besitzen muss.

So wären wir denn zu drei Formeln des Acetylaurins gelangt, mit welchen wir die einigermassen plausiblen Fälle erschöpft zu haben glauben. Wir sind heute nicht in der Lage, uns mit Bestimmtheit für die eine oder die andere Formel auszusprechen, weil uns dazu weder die Beobachtungen anderer Autoren, noch unsere eigenen Versuche die Mittel liefern.

Wir wollen nun das rein thatsächliche Material, welches wohl kaum modificirt werden wird, hier kurz zusammenstellen.

[1] Fischer und Jennings, Berl. Ber., XXVI, S. 2221.

Digitized by Google

1. Das Acetylaurin leitet sich nicht vom Aurin ($C_{19}H_{14}O_3$), sondern von einem Körper $C_{19}H_{16}O_4$ ab, liefert aber trotzdem bei der Verseifung Aurin.

2. Bei der Reduction liefert Acetylaurin Triacetylleukaurin. Es enthält demnach drei Acetylgruppen, was auch mit dem Befunde bei der Analyse sehr gut übereinstimmt. Diese drei Acetylgruppen haben dieselbe Stellung wie im Triacetylleukaurin.

3. Eine freie Hydroxylgruppe ist im Acetylaurin nach den gewöhnlichen Methoden nicht nachweisbar.

Nach den in der Literatur vorliegenden Angaben kann man ganz bestimmt voraussetzen, dass ganz dieselben Verhältnisse auch bei den anderen Aurinen vorliegen, und wir gedenken auch die Rosolsäure in den Kreis unserer Betrachtungen zu ziehen. Ausserdem wird unser Streben dahingehen, uns durch das Studium einiger für diesen Zweck besonders geeigneter Carbinolbasen Klarheit über die Functionen des Carbinolhydroxyls bei den complicirten Triphenylmethanderivaten zu verschaffen.

Zum Schlusse möchten wir noch eines Umstandes gedenken, der mit unserer eigentlichen Frage nur in ganz losem Zusammenhange steht. Es ist bereits erwähnt worden, dass Caro und Graebe den Schmelzpunkt des Acetylaurins bei 159—160° fanden, während die späteren Autoren einen wesentlich höheren Schmelzpunkt beobachten konnten (168—169°, 170—172°). Man konnte daher denken, dass Caro und Graebe ein nicht ganz reines Präparat in Händen hatten. Dies ist nicht der Fall. Prof. Graebe, dem wir hiemit unseren Dank abstatten, hatte die Güte, uns eine kleine Probe seines alten Präparates einzusenden, und wir konnten uns überzeugen, dass dasselbe constant bei 157—158° schmilzt trotz wiederholter Reinigung und mehrfachen Umkrystallisirens. Wir haben dann das alte Präparat nochmals mit Anhydrid und Natriumacetat behandelt, und wieder erhielten wir denselben Körper vom Schmelzpunkt 157—158°. Bei dieser Gelegenheit haben wir die Verbindung

Digitized by Google

so oft aus Alkohol umkrystallisirt, dass wir von 3·5 *g* nur 0·2 *g* erhielten, während 3·3 *g* in die Laugen gegangen waren, und trotzdem hat sich der Schmelzpunkt nicht geändert. Es ist also kein Zweifel, dass wir es hier mit einem Körper zu thun haben, der mit dem Acetylaurin nicht identisch ist. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen deuten darauf hin, dass ein Methylaurin vorliegt.

I. 0·2642 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6735 *g* Kohlensäure und 0·1224 *g* Wasser.
II. 0·2445 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6244 *g* Kohlensäure und 0·1125 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{26}H_{24}O_7$	Berechnet für $C_{25}H_{22}O_7$
	I.	II.		
C	69·52	69·65	69·64	69·12
H	5·15	5·12	5·35	5·07

Diese Vermuthung lässt sich aber nicht als ganz sicher hinstellen, da die Differenz in den theoretischen Zahlen eine zu geringe ist. Thatsache ist, dass wir aus einem Aurin, welches durch Verseifung des Acetylproductes vom Schmelzpunkte 170° entstanden war, das Acetylleuko- und das Acetylhydrocyanderivat dargestellt haben und dass diese beiden Derivate genau den Schmelzpunkt besassen, wie ihn Graebe für die entsprechenden Verbindungen selbst gefunden hat. Es ist daher nicht ganz unmöglich, dass den beiden Autoren gerade beim Acetylaurin ein Methylaurin in die Hände gekommen. Ein Versuch, aus einem kleinen Rest des Acetylaurins von Graebe das Acetylhydrocyanderivat darzustellen, ist uns leider missglückt.

Digitized by Google

Digitized by Google

Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins

von

J. Mauthner und **W. Suida.**

(I. Abhandlung.)

(Mit 2 Textfiguren.)

Über die chemische Natur des Cholesterins ist nur wenig bekannt. Ein Überblick über die vorliegende Literatur ergibt, dass Folgendes als feststehend betrachtet werden kann. Das Cholesterin ist ein ungesättigter Alkohol, dem gegenwärtig die Formel $C_{27}H_{46}O$ zugeschrieben wird. Bei ausreichender Oxydation liefert dasselbe eine Säure, die Cholesterinsäure, mit 12 Atomen Kohlenstoff. Das an Stelle der Hydroxylgruppe getretene Chloratom im Cholesterylchlorid ist des doppelten Austausches nicht leicht fähig. Wird es mit Hilfe von Natrium durch Wasserstoff ersetzt, so entsteht der dem Cholesterin zu Grunde liegende Kohlenwasserstoff. Durch Wasserabspaltung entstehen aus dem Cholesterin ungesättigtere Kohlenwasserstoffe, welche optisch wirksam sind.

Ein stringenter Beweis dafür, dass das Cholesterin ein Benzolderivat sei, liegt nicht vor. Die als Nitrokörper bezeichneten Cholesterinderivate können wir, wie aus dem Folgenden hervorgeht, nicht als wahre Nitrokörper ansehen. Doch soll betont werden, dass wir damit keineswegs die Möglichkeit naher Beziehungen zur aromatischen Reihe bestreiten wollen.

Als wir uns vor etwa drei Jahren dem Studium des Cholesterins zuwandten und uns dabei schon beschriebener Abkömmlinge desselben als Ausgangsmateriales bedienen wollten, stiessen wir alsbald auf Fragen, die es uns nahelegen mussten, auch solche Reactionen neuerdings zu studiren, welche zu der-

Digitized by Google

artigen, schon seit längerer Zeit beschriebenen Derivaten führen, um aus eigener Anschauung die Substanzen und Vorgänge, welche hier von Wichtigkeit sind, kennen zu lernen.

Wir hatten das Studium des Cholesterins auf verschiedenen Wegen in Angriff zu nehmen versucht; daraus erklärt es sich, dass im Folgenden verschiedenartige Abkömmlinge desselben aufgeführt erscheinen, welche dargestellt wurden, vorläufig jedoch nicht in die Hauptrichtung der Untersuchung einbezogen sind.

Bei den Schwierigkeiten, welche das Arbeiten mit dem Cholesterin bietet und die Jedem bekannt sind, der es versucht hat, etwas weiter in die chemische Beschaffenheit dieses Körpers einzudringen, mussten wir alsbald das Bedürfniss fühlen, zur Grundlage der nächsten Versuche, welche sich im Wesentlichen mit der Natur der ungesättigten Gruppe beschäftigen sollten, einen Körper zu wählen, bei dem von vorneherein Nebenreactionen ausgeschlossen waren, welche durch die Hydroxylgruppe bedingt sein konnten. Das ist der Grund dafür, dass wir zunächst das Cholesterylchlorid, dann in erster Linie das Hydrocholesterylen zur Basis unserer Versuche gewählt haben.

Wir benöthigten selbstverständlich reichliche Mengen von Cholesterin als Ausgangsmaterial. Herr Hofrath Prof. Dr. E. Ludwig, in dessen Institut ein Theil der vorliegenden Arbeit ausgeführt ist, hatte die grosse Güte, uns grössere Mengen von menschlichen Gallensteinen, sowie von Cholesterin daraus zur Verfügung zu stellen. Wir fühlen uns verpflichtet, ihm auch an dieser Stelle unseren wärmsten Dank hiefür auszudrücken.

Hydrocholesterylen (Cholesten[1]).

Dieser Kohlenwasserstoff ist bereits von Walitzky[2] durch Reduction des Cholesterylchlorides mit Natriumamalgam in

[1] Im Interesse besserer Übersichtlichkeit schlagen wir eine Änderung des Namens »Hydrocholesterylen« (Walitzky) in Cholesten vor. Wie wir später ausführen werden, kommt dem Grenzkohlenwasserstoffe dieser Reihe höchstwahrscheinlich die Formel $C_{27}H_{48}$ zu. Wir bezeichnen diesen bisher noch nicht erhaltenen Körper mit dem Namen »Cholestan«. Demgemäss passt für den

Digitized by Google

heisser alkoholischer Lösung erhalten worden. Da uns derselbe als Ausgangsmateral für mehrfache Versuche dienen sollte und wir desshalb genöthigt waren, in wiederholten Operationen grössere Mengen davon darzustellen, so änderten wir der Bequemlichkeit halber das Verfahren insoferne ab, als wir die Reduction des Cholesterylchlorides mit metallischem Natrium in siedendem Amylalkohol vornahmen.

Wir halten es hier auch nicht für überflüssig, kurz das Verfahren anzugeben, welches wir bei der Gewinnung des Cholesterylchlorids einhielten, wenn dieser Körper auch schon vielfach dargestellt worden ist, da wir anfangs die Erfahrung machten, dass bei nicht genauer Einhaltung einzelner Bedingungen grosse Verluste an Material eintreten können.

Je 50 *g* entwässertes Cholesterin wurden mit genau 27 *g* Phosphorpentachlorid in einer grossen Reibschale verrieben, die verflüssigte Masse nach einigem Stehen mit Wasser übergossen und durch einige Stunden auf dem Wasserbade digerirt, wobei sie eine krümelige Beschaffenheit annimmt. Nach dem Erkalten wurde das Product mit der wässerigen Flüssigkeit in einen Scheidetrichter gebracht und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde (ohne nochmaliges Durchschütteln mit Wasser) abgehoben, der grösste Theil des Äthers abdestillirt und der Rückstand mit dem mehrfachen Volumen Alkohol versetzt. Das Chlorid scheidet sich sofort schön krystallinisch und nahezu farblos aus.

Zur Überführung in Cholesten (Hydrocholesterylen) wurden je 5 *g* Cholesterylchlorid mit 100—120 cm^3 Amylalkohol am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt und nun Natrium so lange eingetragen, als dasselbe ruhig und gleichmässig Gasblasen entwickelte. War die Reduction beendigt, so zeigte sich beim Eintragen eines jeden neuen Stückchens Natrium eine durch dauerndes heftiges Aufwallen gekennzeichnete Gasentwicklung mit lebhafter Unruhe der Metallkugel. Ausserdem wird am Ende der Operation die anfangs trüb gewordene Flüssigkeit wieder

---

Körper $C_{27}H_{46}$ die Bezeichnung Cholesten, für die Kohlenwasserstoffe $C_{27}H_{44}$ (nach der älteren Schreibweise $C_{36}H_{42}$) die schon gebräuchliche Bezeichnung »Cholesterilene«.

[2] Berl. Ber. IX, 1310.

Digitized by Google

klar. Nach dem Verschwinden des Natriums wurde die warme Flüssigkeit mit Wasser durchgeschüttelt, die abgehobene amylalkoholische Lösung zur Trockene verdampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Beim Aufgiessen stets neuer Portionen Alkohol, also bei zunehmender Reinheit geht immer weniger von der Substanz in Lösung, so dass wir zum Schlusse den Rest in Äther lösten und mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt stehen liessen, worauf sich ebenfalls Krystalle von Cholesten (Hydrocholesterylen) abschieden. Dieses Verhalten liess uns anfangs vermuthen, dass wir es in dem Rohproducte mit zwei verschiedenen Körpern zu thun hatten. Mehrfache Bemühungen, solche zu isoliren, führten nicht zum Ziele. Die einzelnen Fractionen zeigten wenigstens stets den gleichen Schmelzpunkt, das gleiche Drehungsvermögen und dieselbe Zusammensetzung.

Das reine Cholesten besteht aus farblosen Nadeln, deren Schmelzpunkt wir bei 89—90° C. fanden (Walitzky: gegen 90°).

Bei der Elementaranalyse wurden folgende Werthe erhalten:

I. 0·2355 *g* über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet gaben 0·2636 *g* Wasser und 0·7542 *g* Kohlensäure.
II. 0·2108 *g* gaben 0·2362 *g* Wasser und 0·6736 *g* Kohlensäure.
III. 0·2321 *g* gaben 0·2586 *g* Wasser und 0·7408 *g* Kohlensäure.
IV. 0·2491 *g* gaben 0·2806 *g* Wasser und 0·7948 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{27}H_{46}$	Gefunden			
		I	II	III	IV
C	87·57	87·34	87·15	87·05	87·02
H	12·43	12·44	12·45	12·38	12·52
	100·00	99·78	99·60	99·43	99·54

Die Analysen I und III beziehen sich auf leichter in Alkohol lösliche, II und IV auf schwerer lösliche Antheile (s. o.).

Digitized by Google

Mit Rücksicht auf die Constitution des dem Cholesterin und seinen Derivaten zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffes erscheint die Frage nach der optischen Activität des Cholestens von Interesse. In der uns zugänglichen Literatur fanden wir zu diesem Punkte nur die von Th. Weyl[1] gemachte kurze Angabe, dass die von Zwenger[2] aus dem Cholesterin durch Wasserentziehung erhaltenen Kohlenwasserstoffe optisch wirksam sind.

Betreffs des Cholestens erwies es sich nun, dass auch dieser Kohlenwasserstoff in der That optisch activ ist. Die Bestimmungen des Drehungsvermögens wurden an drei verschiedenen, über Schwefelsäure getrockneten Fractionen in Chloroformlösung mit einem Halbschattenapparat von Lippich in Natriumlicht vorgenommen. Die erhaltenen Werthe sind die folgenden:

I.

Concentration (c) = 3·5008,
Länge des Rohres (l) = 1 *dm*,
Beobachteter Winkel (α) = —1°97.
Daraus $[\alpha]_D$ = —56°27.

II.

A. $c = 3 \cdot 909$ $l = 1$ $\alpha = -2°21$ $[\alpha]_D = -56°54$

B. $c = 3 \cdot 909$ $l = 2$ $\alpha = -4°4$ $[\alpha]_D = -56°28$

III.

$c = 3 \cdot 9244$
$l = 1$
$\alpha = -2°2$
$[\alpha]_D = -56°06$

Im Mittel aus diesen vier Beobachtungen ergibt sich für das Cholesten (Hydrocholesterylen) unter den eingehaltenen Bedingungen das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -56°29$.

[1] Arch. für Anat. und Physiol. Physiol. Abth. 1886, 182.
[2] Ann. Bd. 66, S. 5 und Bd. 69, S. 347.

Digitized by Google

Aus den von Weyl an den Zwenger'schen Kohlenwasserstoffen und von uns am Cholesten gemachten Beobachtungen ergibt sich, dass der ganzen Gruppe ein Kohlenstoffkern mit mindestens einem asymmetrischen Kohlenstoffatom zu Grunde liegen muss.

Cholesten- (Hydrocholesterylen-) Dibromid (Dibromcholestan).

Die Absicht, von dem Cholesten (Hydrocholesterylen) aus durch Addition von Halogenen und darauffolgende Reduction der Producte zu dem Grenzkohlenwasserstoffe $C_{27}H_{48}$ (»Cholestan«) zu gelangen, leitete uns zu den folgenden Versuchen. Ein derartiges Bromadditionsproduct bietet überdies eine weitere Handhabe für die Entscheidung der Frage, ob dem Cholesterin und seinen nächsten Abkömmlingen ein Kohlenstoffgehalt entsprechend 26 oder 27 Kohlenstoffatomen im Moleküle zukomme. Reinitzer[1] und ebenso Obermüller[2] wurden durch ihre Untersuchungen zur Formel $C_{27}H_{46}O$ geleitet. Es war die neuerliche Feststellung der Formel zunächst in unserem eigenen Interesse insoferne erwünscht, als die schon wiederholt ausgesprochene Möglichkeit vorlag, dass Cholesterinen verschiedener Herkunft auch eine verschiedene Zusammensetzung zukomme. Überdies eignet sich für den gedachten Zweck das Cholesten am besten, da sich hier die Differenzen in der Zusammensetzung zwischen einem Körper mit 26 und einem solchen mit 27 Kohlenstoffatomen am stärksten ausprägen müssen.

Reines Cholesten wurde in Chloroform gelöst und aus der Burette mit der berechneten Menge einer Lösung von Brom in Chloroform versetzt. Die Farbe des Broms verschwindet prompt, schon ein geringer Überschuss gibt sich durch die Färbung deutlich zu erkennen, so dass der Vorgang nahezu von titrimetrischer Schärfe ist. Das Chloroform wurde durch Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur entfernt, der krystallinische Rückstand in Äther aufgenommen und mit dem gleichen Volumen

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1888, IX, 425.

[2] Zeitschrift für physiol. Chemie, 15. Bd., S. 46.

Digitized by Google

Alkohol versetzt, worauf nach kurzer Zeit eine reichliche Ausscheidung von blättchenförmigen Krystallen eintrat. Diese Blättchen, in Äther nochmals gelöst und mit Alkohol gefällt, wurden farblos, seidenartig glänzend erhalten. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 106°, wenig darüber zersetzen sie sich unter Gasentwickelung.

Die alkoholisch-ätherischen Mutterlaugen schieden nach längerem Stehen derbe, prismatische Krystalle aus. Dieselben zeigten lebhaften Glasglanz, sie wurden zur Reinigung wiederholt in Äther gelöst und durch Stehenlassen der mit Alkohol versetzten Lösung wiedergewonnen. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle liegt bei 141—142° C. Auch hier tritt beim höheren Erhitzen rasch Zersetzung ein.

Sowohl die bei 106° schmelzenden Blätter als auch die eben besprochenen Krystalle zeigen die erwartete Zusammensetzung eines Cholestendibromids. Wir bezeichnen den bei 141—142° schmelzenden Körper mit α-, die Blätter vom Schmelzpunkt 106° mit β-Cholestendibromid.

Herr A. Pelikan, Assistent am mineralogisch-petrographischen Institute der hiesigen Universität, hatte die Güte, die krystallographische Untersuchung beider Körper vorzunehmen, wofür wir ihm zu grossem Danke verpflichtet sind. Der Genannte theilte uns die folgenden Resultate seiner Untersuchung mit:

»Das α-Cholestendibromid krystallisirt rhombisch. Axenverhältniss

$$a:b:c = 0{\cdot}5456:1:0{\cdot}5343.$$

Beobachtete Formen: $M = (110)$, $l = (120)$, $b = (010)$ und $d = (011)$. Die farblosen oder schwach gelblichen Krystalle sind entweder nach der c-Axe gestreckt, Fig. 1, oder es sind die Kanten M/M und d/d von ziemlich gleicher Länge, wodurch die Krystalle, zumal dann, wenn die l-Flächen stark zurücktreten, einen tetragonalen Habitus annehmen, da die Neigungswinkel von M und d gegen b nur wenig von einander abweichen (siehe Fig. 2 und Winkeltabelle). Ein Anschuss enthielt nur Combinationen von M und d.

Digitized by Google

Winkeltabelle.

Flächen	gemessen	Grenzwerthe	gerechnet	Differenz
M/M über 100	*57° 15′	56° 57′ 57 43		
M/l	19° 08′	4′ 16	18° 53′	—15′
l/b	42° 07′	41° 59′ 42 16	42° 15′	+ 8′
d/d über 001	*56° 15′	5′ 30		
d/b	61° 51′	16′ 55	61° 53′	+ 2′
M/b			61° 23′	

(Die mit * bezeichneten Winkel liegen der Berechnung des Axenverhältnisses zu Grunde.)

Die Krystalle sind nach (001) und nach (010) ziemlich vollkommen spaltbar. Die Spaltblättchen nach (001) geben im

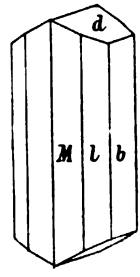


Fig. 1.

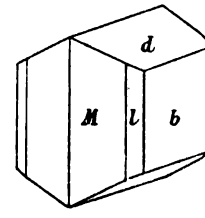


Fig. 2.

convergenten, polarisirten Lichte das Axenbild. Die erste, auf (001) senkrechte Mittellinie ist positiv; die Axenebene liegt parallel zu (100). Es ist also $c = \mathfrak{c}$, $b = \mathfrak{a}$, $a = \mathfrak{b}$. Die Dispersion $\rho < v$ ist ziemlich deutlich. Der scheinbare Axenwinkel in Luft, gemessen mit Hilfe eines Ocularmikrometers eines grossen Fuess'schen Mikroskops, $2E = 45°$. Die angegebenen Spaltrichtungen ermöglichen auch eine annähernde Bestimmung

Digitized by Google

der Lichtbrechungsverhältnisse. Mit Hilfe des Babinet'schen Compensators wurde bestimmt:

$$\beta - \alpha = 0{\cdot}055,$$
$$\gamma - \beta = 0{\cdot}007,$$

woraus sich die für die Stärke der Doppelbrechung charakteristische Differenz $\gamma - \alpha = 0{\cdot}062$ ergibt.

Der mittlere Brechungsexponent ist von dem Brechungsexponenten des Canadabalsams nicht beträchtlich verschieden.

Das β-Cholestendibromid bildet zarte, biegsame, farblose Blättchen, welche Glasglanz zeigen. Man erkennt leicht, dass zwei Richtungen vollkommener Spaltbarkeit vorhanden sind, welche mit einander einen Winkel von 90° bilden.

Die Schlagfigur enthält zahlreiche Strahlen, von denen vier mit den angegebenen Spaltrichtungen zusammenfallen; ausserdem sind noch Strahlen 2. Ordnung vorhanden, welche die Winkel der vorigen halbiren, nebst Andeutungen von Strahlen 3. Ordnung, welche zwischen den Strahlen 2. Ordnung liegen. Je eine Auslöschungsrichtung bildet mit je einer Spaltrichtung einen Winkel von circa 10°. Die Normale des Blättchens fällt mit einer Mittellinie zusammen, welche sich als die Elasticitätsaxe c zu erkennen gibt.

Nach dem Gesagten scheint die Substanz monoklin oder triklin zu krystallisiren. Wäre ersteres der Fall, so müsste wohl die Ebene der Blättchen als (010) genommen werden«.

Die folgenden Analysen I und II beziehen sich auf zufällig erhaltene Gemenge beider isomerer Körper, III und IV auf die β-Verbindung vom Schmelzpunkte 106°, V, VI und VII auf das α-Dibromid vom Schmelzpunkt 141—142°. Bei den ersten vier Analysen wurde im Vacuum über Schwefelsäure, bei den letzteren bei 100° getrocknet.

I. 0·3240 *g* gaben 0·2318 *g* Bromsilber.

II. 0·2527 *g* gaben 0·2010 *g* Wasser und 0·5666 *g* Kohlensäure.

III. 0·2503 *g* gaben 0·1978 *g* Wasser und 0·5632 *g* Kohlensäure.

Digitized by Google

IV. 0·3005 *g* gaben 0·2123 *g* Bromsilber.
V. 0·2070 *g* gaben 0·1570 *g* Wasser und 0·4633 *g* Kohlensäure.
VI. 0·3201 *g* gaben 0·2256 *g* Bromsilber.
VII. 0·3016 *g* gaben 0·2346 *g* Wasser und 0·6743 *g* Kohlensäure.

	Berechnet für			
	$C_{26}H_{44}Br_2$		$C_{27}H_{46}Br_2$	
C	312	60·52	324	61·19
H	44	8·54	46	8·69
Br	159·52	30·94	129·52	30·12
	515·52	100·00	529·52	100·00

	Gefunden						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
C	—	61·15	61·37	—	61·04	—	60·97
H	—	8·84	8·78	—	8·43	—	8·64
Br	30·41	—	—	30·07	—	29·99	—

Der nächste Schluss, der sich aus diesen Analysen ergibt, ist der, dass dem Cholesten (Hydrocholesterylen) die Formel $C_{27}H_{46}$, dem Cholesterin somit in Übereinstimmung mit Reinitzer und Obermüller die Formel $C_{27}H_{46}O$ zukommt.

Die weitere aus den Analysen sich ergebende Thatsache, dass zwei isomere Cholestendibromide vorliegen, führte uns zu der auch schon beim Cholesten ausgesprochenen Vermuthung der Existenz zweier isomerer Körper der Formel $C_{27}H_{46}$. Alle darauf gerichteten Versuche, aus den einzelnen, beim Umkrystallisiren aus Alkohol erhaltenen Fractionen des Cholestens die isomeren Dibromide zu gewinnen, schlugen fehl; stets wurde unter Einhaltung der gleichen Versuchsbedingungen zunächst das blättchenförmige Dibromid vom Schmelzpunkte 106° erhalten, während in den Mutterlaugen nach einiger Zeit wieder die Krystalle vom Schmelzpunkte 141° bis 142° C. erschienen. Es stellte sich schliesslich heraus, dass das β-Cholestendibromid (106°) beim längeren Stehen in alkoholischer Lösung, rascher beim Aufkochen mit Alkohol in das

Digitized by Google

andere, isomere α-Dibromid (141—142°) übergeht. Es liegt also hier ein ganz analoger Fall vor, wie er von Reinitzer[1] bereits beschrieben wurde: das Dibromid des Cholesterylacetates tritt nach seinen Beobachtungen in zwei durch die Krystallform und den Schmelzpunkt verschiedenen Formen auf.

Die beiden Bromide verhalten sich gegenüber alkoholischer Kalilauge etwas verschieden. Das α-Dibromid ist im Allgemeinen recht beständig; nach zwölfstündigem Kochen mit genanntem Reagens war die Bromabspaltung noch immer geringfügig. Das β-Dibromid wird wohl anfangs rascher angegriffen, die Bromabspaltung bleibt auch hier selbst bei längerem Kochen mit überschüssiger alkoholischer Lauge unvollständig, offenbar in Folge des Überganges in das stabilere α-Dibromid. Beim Erhitzen des β-Dibromids mit Wasser auf 150° C. entsteht eine zähflüssige Masse, welche Brom addirt. Die wässerige Flüssigkeit enthält Bromwasserstoff. Beim Übergang des β-Bromids in das α-Bromid durch kurzes Kochen mit Alkohol tritt schon theilweise Zersetzung ein.

Cholesten- (Hydrocholesterylen-) Dichlorid.

Durch Auflösen von Cholesten in Chloroform und Einleiten von trockenem Chlorgas, so lange dasselbe absorbirt wird, entsteht das in der Überschrift genannte Dichlorid.

Nachdem das Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet ist, bleibt ein krystallinischer Rückstand, der, in Äther gelöst und mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt, schöne, sofort farblose Krystallblätter liefert, welche dem Cholesterin täuschend ähnlich sehen. Durch Auflösen in Äther und abermaliges Fällen mit Alkohol erhält man die Substanz rein. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 119—120° C. In den Mutterlaugen finden sich noch reichliche Mengen einer öligen, nur langsam erstarrenden Substanz vor. Ob dieselbe ein isomeres Dichlorid repräsentirt oder nicht, lassen wir vorläufig unentschieden.

Die Analyse des bei 119—120° C. schmelzenden Chlorids ergab folgende Zahlen:

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1888, IX, 432.

Digitized by Google

I. 0·2644 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·2458 *g* Wasser und 0·7087 *g* Kohlensäure.

II. 0·3565 *g* gaben 0·2308 *g* Chlorsilber.

	Berechnet für $C_{27}H_{46}Cl_2$		Gefunden	
			I	II
C	324	73·51%	73·10	—
H	46	10·44	10·33	—
Cl	70·74	16·05	—	16·01
	440·74	100·00%		

In noch höherem Grade als die beiden Bromide zeigt dieses Chlorid eine bemerkenswerthe Beständigkeit. Bei mehrstündigem Kochen mit alkoholischer Kaliumacetat- oder Ätzkalilösung tritt auch nicht die geringste Zersetzung ein. Erst nach Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 150° findet man die Krystallblätter verschwunden und reichliche Mengen von Chlorkalium gebildet. Das zähflüssig ölige Product konnte vorläufig nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Es addirt nicht Brom, ist noch chlorhältig und reagirt heftig mit Acetylchlorid, wobei ein in schönen Prismen krystallisirender Körper entsteht, der vorläufig noch nicht untersucht werden konnte.

Reduction der Halogenadditionsproducte des Cholestens.

Zur Erreichung unseres nächsten Zieles, den gesättigten Kohlenwasserstoff $C_{27}H_{48}$, »Cholestan« zu gewinnen, schien es uns am geeignetsten, die im Vorigen beschriebenen Additionsproducte der Reduction mit Natrium in siedendem Amylalkohol zu unterwerfen. Ein Erfolg musste um so wahrscheinlicher sein, als ja die Reduction des Cholesterylchlorids unter Ersatz des Chlors durch Wasserstoff so glatt verläuft. Zwar haben schon Wislicenus und Moldenhauer[1] versucht, im Cholesterindibromid das Brom durch Wasserstoff zu ersetzen und zu diesem Zwecke dasselbe mit Natriumamalgam behandelt, ohne jedoch etwas anderes als Cholesterin zurückzugewinnen, doch war es nicht ausgeschlossen, dass nach Eliminirung der

[1] Ann. *146*, 176.

Digitized by Google

Hydroxylgruppe und bei Einwirkung von Natrium bei höherer Temperatur ein Ersatz von Halogen durch Wasserstoff dennoch möglich sei.

Wir haben zunächst die beiden Bromide und ausserdem das zuerst von Raymann[1] erhaltene Cholesterylchloriddibromid herangezogen. Die Reduction verläuft ganz ähnlich wie die des Cholesterylchlorids; das Product, welches nach Durchschütteln des Amylalkohols mit Wasser, Verdunsten des Amylalkohols auf dem Wasserbade, Lösen des Rückstandes in Äther, Filtriren und Verdunsten des Äthers gewonnen wurde, trocknete zu einer zähflüssigen Masse ein, welche erst nach mehrmonatlichem Stehen Krystallnadeln abschied.

Auch beim Versuch, die Masse aus Eisessig umzukrystallisiren, gelingt es nur schwer, hinreichende Mengen von Krystallnadeln zu erhalten. Anfangs hielten wir die Substanz überhaupt nicht für krystallisationsfähig und analysirten direct das zähflüssige Product. Erst später erhielten wir genügende Mengen von Krystallen, welche den Schmelzpunkt 82—83° zeigten und die gleiche Zusammensetzung besassen. Ganz dasselbe Resultat ergab die Reduction des Cholesterylchloriddibromids.

Die Analysen des halogenfreien Reductionsproductes ergaben nachstehende Zahlen. Dabei ist zu bemerken, dass zur Analyse I und II das Product aus Cholesterylchloriddibromid, zu III das Product aus einem Gemenge der isomeren Dibromide, zu IV jenes aus α-Cholestendibromid und zu V aus β-Dibromid verwendet wurde, dass ferner zu I und III die zähflüssige Masse, zu II, IV und V Krystalle vom Schmelzpunkt 82—83° verwendet wurden.

I. 0·2170 *g*, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0·2365 *g* Wasser und 0·6871 *g* Kohlensäure.

II. 0·2449 *g* gaben 0·2624 *g* Wasser und 0·7714 *g* Kohlensäure.

III. 0·2167 *g* bei 100° getrocknet, gaben 0·2382 *g* Wasser und 0·6830 *g* Kohlensäure.

---

[1] Siehe Beilstein, 2. Aufl., 2. Bd., S. 679.

Digitized by Google

IV. 0·2321 *g*, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0·2515 *g* Wasser und 0·7307 *g* Kohlensäure.

V. 0·2559 *g* gaben 0·2805 *g* Wasser und 0·8121 *g* Kohlensäure.

	I	II	III	IV	V
C.....	86·35	85·94	85·96	85·86	86·55
H.....	12·11	11·90	12·21	12·04	12·18
	98·46	97·84	98·17	97·90	98·73

Aus diesen Analysen ergibt sich, dass wir unser Ziel, das Cholestan, nicht erreicht haben; ein Körper von der Zusammensetzung $C_{27}H_{48}$ müsste enthalten: 87·10% Kohlenstoff und 12·90% Wasserstoff. Überdies addirt das Product Brom in beträchtlicher Menge. Wir müssen dasselbe trotz der ziemlich nahen Übereinstimmung in der Zusammensetzung, welche es bei wiederholter Darstellung aus verschiedenem Ausgangsmaterial zeigte, doch im Wesentlichen für Cholesten ansehen, dem offenbar trotz wiederholter Reinigungsversuche eine bestimmte Verunreinigung anhaftet. Denn durch Addition von Brom gewinnt man daraus das blättchenförmige β-Cholestendibromid, welches beim Kochen mit Alkohol in das α-Dibromid vom Schmelzpunkt 141° übergeführt werden kann. Die Analyse eines so erhaltenen blättchenförmigen Cholestendibromids ergab folgende Werthe:

I. 0·2413 *g* über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, gaben 0·1842 *g* Wasser und 0·5412 *g* Kohlensäure.

II. 0·2254 *g* gaben 0·1721 *g* Wasser und 0·5068 *g* Kohlensäure.

	Berechnet für $C_{27}H_{46}Br_2$	Gefunden	
		I	II
C.....	61·19	61·17	61·32
H.....	8·69	8·48	8·48

Das aus diesem blättchenförmigen Dibromid durch kurzes Erhitzen mit Alkohol gewonnene α-Dibromid zeigte, wie Herr A. Pelikan festzustellen die Güte hatte, krystallographisch denselben Habitus, wie er oben beschrieben wurde.

Digitized by Google

Bei der Reduction des Cholestendibromids mit Natrium im siedenden Amylalkohol geht also lediglich eine Abspaltung von Brom ohne Ersatz durch Wasserstoff vor sich, ein Resultat, welches sein Analogon in der Rückbildung von Cholesterin aus dessen Dibromür (Wislicenus und Moldenhauer) findet.

Ein Versuch der Reduction des viel stabileren Cholestendichlorids gab kein günstigeres Resultat. Nur verlief die Reduction insoferne glatter, als es diesmal unschwer gelang, das Reductionsproduct mit Cholesten (Hydrocholesterylen) zu identificiren.

Der nach der Reduction beim Verdampfen des Amylalkohols bleibende Rückstand erstarrte in kurzer Zeit krystallinisch; durch Umkrystallisiren aus Ätheralkohol und aus Alkohol allein konnten reichliche Mengen des in Nadeln krystallisirenden Cholestens gewonnen werden. Der Schmelzpunkt der Nadeln lag bei 89—90°, die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

0·2665 *g* gaben 0·2949 *g* Wasser und 0·8560 *g* Kohlensäure.

	Berechnet für $C_{27}H_{46}$	Gefunden
C.....	87·56	87·60
H.....	12·43	12·29

Zur weiteren Identificirung wurde der reine Kohlenwasserstoff mit Brom behandelt, wobei genau die berechnete Menge des letzteren aufgenommen wurde. Das aus Ätheralkohol gewonnene blättchenförmige Dibromid wurde aus warmem Alkohol umkrystallisirt, wobei wieder das bei 141—142° schmelzende α-Dibromid resultirte, über dessen Krystallform wir Herrn Pelikan die folgende Mittheilung verdanken.

»Die Krystalle gestatten eine genaue Messung der Prismenzone; es ergaben sich die Winkel 57° 17′ und 122° 42′, Werthe, welche mit jenen der vorher beschriebenen Substanz völlig übereinstimmen. Das Doma gestattet leider keine Messung.«

Digitized by Google

Cholesterylchloriddichlorid
(Trichlorcholestan).

Durch Einleiten von trockenem Chlor in eine Lösung von Cholesterylchlorid in Chloroform bis zur Sättigung und Verdunstenlassen des Chloroforms wurde eine allmälig krystallinisch erstarrende Masse erhalten. Ein Theil davon, auf Thonplatten abgesaugt, lieferte beim Umkrystallisiren aus Eisessig ein Öl, welches allmälig zu Krystallen erstarrte. Beim Versuche, den nicht mit Thonplatten abgesaugten Antheil direct aus Eisessig umzukrystallisiren, wurde nur ein Öl erhalten, welches jedoch auf Zusatz von einigen der zuerst erhaltenen Kryställchen vollständig zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Das so gewonnene Product wurde mit Alkohol, in dem es nahezu unlöslich ist, gewaschen und aus einem Gemenge von gleichen Theilen Alkohol und Aceton umkrystallisirt. Es wurden so farblose, rosettenförmig angeordnete Blättchen vom Schmelzpunkte 106° erhalten, welche beim Erstarren nicht mehr das bekannte schöne Farbenspiel des Cholesterylchlorids darboten.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0·3227 *g*, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0·2786 *g* Chlorsilber und 0·0060 *g* Silber.
II. 0·2174 *g* gaben 0·5455 *g* Kohlensäure.
III. 0·2193 *g* gaben 0·1846 *g* Wasser und 0·5489 *g* Kohlensäure.

	Berechnet für $C_{27}H_{45}Cl_3$		Gefunden		
			I	II	III
C	324	68·20	—	68·42	68·26
H	45	9·47	—	—	9·35
Cl	106·11	22·33	21·96	—	—
	475·11	100·00			

Dieses Trichlorcholestan ist gegenüber der Einwirkung von alkoholischem Kali ebenso wie das vorhin beschriebene Cholesterindichlorid und das Cholestendichlorid von bemerkenswerther Beständigkeit. Man kann dasselbe tagelang mit alkoholischem Kali kochen, ohne dass eine Veränderung wahrzu-

Digitized by Google

nehmen wäre. Als einmal eine Probe mit alkoholischer Kalilauge im geschlossenen Rohre auf 150° erhitzt wurde, zeigte sich allerdings ein Theil der Masse zersetzt, die Hauptmenge war jedoch unverändert geblieben, wie aus dem Schmelzpunkte (106—107°) des gereinigten Körpers und der nachfolgenden Analyse hervorging.

0·3348 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·2955 *g* Chlorsilber und 0·0056 *g* Silber.

	Berechnet für $C_{27}H_{45}Cl_3$	Gefunden
Cl	22·33	22·37

Das in geringer Menge entstandene Zersetzungsproduct war von öliger Beschaffenheit (wahrscheinlich ein Cholesterilen).

Behandelt man Cholesterylchlorid in Chloroformlösung bei Gegenwart von Jod mit Chlorgas, so tritt neben Addition auch Substitution ein. Ein auf diese Weise erhaltenes Product wurde aus seiner Lösung in Eisessig durch Wasser fractionirt gefällt, um durch Analyse der einzelnen Fractionen des hellgelben, harzigen Körpers, der nicht krystallisirt erhalten werden konnte, zu entscheiden, ob eine einheitliche Substanz vorliege. Die Chlorbestimmung bei zwei derartigen Fractionen ergab in beiden Fällen übereinstimmend Zahlen, welche auf einen Körper von der Zusammensetzung $C_{27}H_{37}Cl_{11}$ stimmen (Chlor berechnet 51·87%; gefunden I. Fraction 51·72%, II. Fraction 51·27%). Eine weitere Untersuchung dieses Körpers müssen wir einem späteren Zeitpunkte vorbehalten.

Cholesterindichlorid.

Entwässertes Cholesterin wurde in Chloroform gelöst und in die Lösung bis zur Sättigung trockenes Chlor eingeleitet. Nach dem Verdunsten des Chloroforms wurde der Rückstand einmal durch Lösen in Äther und Versetzen mit Alkohol, und einmal aus heissem verdünnten Alkohol umkrystallisirt und so das Cholesterindichlorid in farblosen Nadeln erhalten, welche keinen scharfen Schmelzpunkt zeigten; die auf dem Wasser-

Digitized by Google

bade getrocknete Substanz beginnt bei 125° zu erweichen und ist erst bei 136° vollkommen geschmolzen. Das Dichlorid ist krystallwasserhältig.

I. 0·2613 *g* der lufttrockenen Substanz verloren bei 100° C. 0·0102 *g*.
II. 0·3190 *g* verloren 0·0127 *g*.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{27}H_{46}Cl_2O+H_2O$	Gefunden I	Gefunden II
H_2O.....	3·79	3·90	3·98

Die wasserfreie Substanz zeigte folgende Zusammensetzung:

I. 0·2511 *g* gaben 0·2230 *g* Wasser und 0·6514 *g* Kohlensäure.
II. 0·2601 *g* gaben 0·1676 *g* Chlorsilber.

	Berechnet für $C_{27}H_{46}Cl_2O$		Gefunden I	Gefunden II
C	324	70·94	70·75	—
H	46	10·07	9·87	—
Cl	70·74	15·49	—	15·93
O	16	3·50	—	—
	456·74	100·00		

Lässt man Chlor bei Gegenwart von Jod auf eine Lösung von Cholesterin in Chloroform einwirken, so geht neben der Addition auch eine Substitution vor sich. Das Reactionsproduct kann durch kochenden Alkohol scharf in zwei Theile zerlegt werden. Das eben besprochene Cholesterindichlorid geht in Lösung, während ein harzartiger Körper ungelöst bleibt. Dieser letztere liess sich auf keine Weise krystallisirt erhalten. Eine trotzdem ausgeführte Analyse zeigte, dass wir es mit einem Dichlorcholesterindichlorid zu thun hatten. Die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz zeigte nämlich folgende Zusammensetzung:

Digitized by Google

I. 0·3148 *g* gaben 0·2314 *g* Wasser und 0·7149 *g* Kohlensäure.

II. 0·2872 *g* gaben 0·2921 *g* Chlorsilber und 0·0111 *g* Silber.

III. 0·4300 *g* gaben 0·4557 *g* Chlorsilber und 0·0102 *g* Silber.

	Berechnet für $C_{27}H_{44}Cl_4O$	Gefunden I	II	III
C	61·66	61·94	—	—
H	8·37	8·17	—	—
Cl	26·92	—	26·42	27·04
O	3·04	—	—	—
	99·99			

Weder das Cholesterindichlorid noch das eben beschriebene Dichlorcholesterindichlorid sind fähig, Brom zu addiren. Das Cholesterindichlorid ist gegen kochende alkoholische Kalilauge beständig. Eine durch längere Zeit damit behandelte Probe gab bei der Analyse folgende Werthe für Chlor:

0·2921 *g* bei 100° getrocknet, gaben 0·1675 *g* Chlorsilber und 0·0128 *g* Silber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	15·49	15·62

Das Dichlorcholesterindichlorid gibt beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge 1 Molekül Chlorwasserstoff ab, wobei wieder ein gelber harzartiger Körper entsteht. Eine Chlorbestimmung ergab einen Chlorgehalt von 22·40%, was annähernd für ein Trichloroxycholesten ($C_{27}H_{43}Cl_3O$) stimmt, welches 21·75% Chlor enthalten müsste.

Cholesterylacetatdichlorid.

Dieser Körper wurde auf zwei Wegen erhalten, sowohl durch Behandeln von Cholesterylacetat mit Chlor in Chloroformlösung, als auch durch Erwärmen des Cholesterindichlorids mit Essigsäureanhydrid. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol konnte es in farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte 93° bis 94° C. erhalten werden, welche bei der Analyse folgende Werthe lieferten:

Digitized by Google

I. 0·2620 *g* bei 100° getrocknet, gaben 0·2243 *g* Wasser und 0·6715 *g* Kohlensäure.

II. 0·3466 *g* über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, gaben 0·1926 *g* Chlorsilber und 0·0060 *g* Silber.

III. 0·2556 *g* gaben 0·2327 *g* Wasser und 0·6520 *g* Kohlensäure.

IV. 0·2652 *g* gaben 0·2265 *g* Wasser und 0·6777 *g* Kohlensäure.

	Berechnet für $C_{27}H_{45}Cl_2O$, (C_2H_3O)		Gefunden			
			I	II	III	IV
C	348	69·78	69·90	—	69·57	69·69
H	48	9·62	9·51	—	10·11	9·49
Cl	70·74	14·18	—	14·31	—	—
O	32	6·42	—	—	—	—
	498·74	100·00				

Die Analyse I bezieht sich auf Substanz, die durch Chloriren von Cholesterylacetat gewonnen war, während das Materiale für die Analysen II, III und IV von der Behandlung des Cholesterindichlorids mit Essigsäureanhydrid stammte.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Cholesterin und seine Derivate.

A. Cholesterylchlorid.

Preis und Raymann[1] erhielten beim Eintragen von Cholesterylchlorid in kalte, rothe, rauchende Salpetersäure, die während der Operation erneuert werden musste, einen bei 148° bis 149° schmelzenden, in farblosen Nadeln krystallisirten Körper, den sie als Mononitrocholesterylchlorid bezeichnen.

In Rücksicht auf die Arbeiten von Tönnies, Wallach u. A. mussten wir es für zweifelhaft ansehen, ob hier wirklich eine Nitrirung, oder nicht vielmehr eine additive Aufnahme von Stickstoff—Sauerstoffverbindungen (N_2O_3, N_2O_4) stattgefunden

[1] Ber. XII, 224.

Digitized by Google

habe. Für die letztere Anschauung spricht auch der von Preis und Raymann geschilderte Vorgang, den wir übrigens selbst wiederholten, wobei zu beobachten war, dass neben der Verflüssigung des Cholesterylchlorides eine Entfärbung der Salpetersäure eintrat. Dies war die Veranlassung dazu, dass wir das Verfahren zur Gewinnung des fraglichen Körpers etwas abänderten, und so zu dem gleichen Resultate kamen.

10 *g* Cholesterylchlorid werden in 250 cm^3 reiner, farbloser Salpetersäure vertheilt und dann 5 *g* gepulvertes Natriumnitrit ziemlich rasch eingetragen. Das Chlorid schmilzt, auf der Oberfläche der Flüssigkeit scheidet sich dann allmälig eine krümelige Masse ab. Nach einigem Stehen wird das Ganze in Wasser gegossen, das Ausgeschiedene mit Wasser verrieben, gewaschen, an der Luft getrocknet und dann an der Pumpe mit wenig Petroleumäther gewaschen. Dabei geht eine weiche, gelbe Substanz in Lösung, die Hauptmasse bleibt farblos auf dem Filter und kann aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt werden.

Der Schmelzpunkt der so gewonnenen Krystallnadeln liegt genau bei 149° C. Auch die Analyse ergibt, dass wir es zweifellos mit demselben Körper zu thun haben, wie er von Preis und Raymann als Nitrocholesterylchlorid beschrieben worden ist.

Die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

I. 0·2122 *g* gaben 0·1838 *g* Wasser und 0·5600 *g* Kohlensäure.

II. 0·2113 *g* gaben 0·1860 *g* Wasser und 0·5569 *g* Kohlensäure.

III. 0·2051 *g* gaben 0·1775 *g* Wasser und 0·5415 *g* Kohlensäure.

IV. 0·3650 *g* gaben 0·1003 *g* Chlorsilber und 0·0110 *g* Silber.

V. 0·3599 *g* gaben 11 cm^3 Stickstoff bei 19° C. und 740 *mm* Quecksilber.

Digitized by Google

	Berechnet für $C_{27}H_{44}ClNO_2$		Gefunden				
			I	II	III	IV	V
C.....	324	72·10	71·97	71·88	71·99	—	—
H.....	44	9·79	9·62	9·78	9·61	—	—
Cl	35·37	7·87	—	—	—	7·79	—
N.....	14	3·12	—	—	—	—	3·44
O.....	32	7·12	—	—	—	—	—
	449·37	100·00					

Diese Zahlen stehen mit den Ergebnissen der Analysen von Preis und Raymann in guter Übereinstimmung.

Wir haben schon oben angedeutet, worin sich unsere Auffassung von der der genannten Autoren unterscheidet. Wir nehmen an, dass bei der Einwirkung der salpetrigen Säure und der Salpetersäure eine Addition stattfindet, während Preis und Raymann eine Substitution annehmen. Dieser letzteren Auffassung entspricht auch die von ihnen aufgestellte Formel $C_{26}H_{42}NO_2Cl$ (nach der gegenwärtigen Schreibweise also: $C_{27}H_{44}NO_2Cl$), zu welcher auch unsere wie ihre Analysen führen. Ein Product nun, welches durch einfache Addition von N_2O_3, respective N_2O_4 und Abspaltung von salpetriger Säure, respective Salpetersäure unter Wasseraufnahme sich bilden soll, müsste um zwei Atome Wasserstoff mehr enthalten, als in der aus den Analysen sich ergebenden Formel ausgedrückt werden.[1] Nichtsdestoweniger sehen wir uns gezwungen, die Annahme aufrecht zu erhalten, dass es bei der Einwirkung von salpetriger Säure und Salpetersäure auf das Cholesterylchlorid sich nicht um eine Substitution handelt, denn in diesem Falle müsste die im Cholesterylchlorid enthaltene ungesättigte Gruppe, welche, wie sich aus früheren und auch aus der vorliegenden Arbeit ergibt, mit Leichtigkeit zwei Halogenatome addirt, erhalten geblieben sein. Dies ist jedoch, wie ein einfacher Versuch lehrt, bei dem nach Preis und Raymann und bei dem nach etwas abgeänderten Verfahren von uns gewonnenen Körper nicht mehr der Fall, denn in Chloro-

[1] Ein Körper $C_{27}H_{46}ClNO_2$ müsste enthalten: C = 71·78, H = 10·19, Cl = 7·84, N = 3·10, O = 7·09%.

Digitized by Google

form gelöst, addiren die Substanzen nicht mehr Brom. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass bei der Zersetzung des in der ersten Phase entstandenen Nitrosits, respective Nitrosats mit Wasser, die sich bildende salpetrige Säure oder Salpetersäure die fraglichen zwei Wasserstoffatome aboxydirt. Eine ähnliche Beobachtung konnten wir bei dem Product der Einwirkung von Salpetersäure und salpetrigsaurem Natron auf das Cholesten (Hydrocholesterylen) machen (s. u.).

Im Anschlusse an das Voranstehende wollen wir es nicht unterlassen, einer Versuchsreihe Erwähnung zu thun, welche in Folge einer älteren Angabe über das Trocknen von Salpetrigsäuregas zu unerwarteten, doch nicht uninteressanten Resultaten geführt hat. Wir wollten trockenes Salpetrigsäureanhydridgas (aus Salpetersäure mit Arsentrioxyd) in eine ätherische Lösung von Cholesterylchlorid einleiten, und führten dabei das Gas, nach einer von Liebig herrührenden Angabe,[1] betreffend das Trocknen des aus Salpetersäure mit Stärkemehl zu erhaltenden Gasgemenges, über Chlorcalcium, wobei jedoch, wie sich alsbald erkennen liess, reichliche Mengen von Chlor in dem Gasgemenge erschienen. Das Gas wurde von der in Eis gekühlten ätherischen Lösung reichlich absorbirt, nach mehrstündigem Einleiten wurde die Flüssigkeit 12 Stunden sich selbst überlassen, der Äther hierauf bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, wobei anfangs schöne, grosse, farblose Krystalle zurückblieben. Dieselben wurden über Schwefelsäure gestellt. Nach einiger Zeit trat unter Entwickelung rother Dämpfe und theilweiser Verflüssigung spontane Zersetzung ein. Die zurückbleibende Masse wurde mit wenig Petroleumäther gewaschen, wobei im Wesentlichen der flüssige Antheil der Masse in Lösung ging und Krystalle zurückblieben. Die letzteren, aus heissem Eisessig umkrystallisirt, erschienen als prächtige, farblose, lange Nadeln. Dieselben schmelzen bei 110° C. und scheinen sich beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol allmälig zu zersetzen. Die Analyse ergab folgende Werthe:

I. 0·3552 *g* gaben 0·3002 *g* Wasser und 0·8662 *g* Kohlensäure.
II. 0·3975 *g* gaben 0·2074 *g* Chlorsilber und 0·0171 *g* Silber.

[1] Gmelin-Kraut, I. Bd. 2. Abth. 456.

Digitized by Google

III. 0·2297 *g* gaben 9 *cm*³ Stickstoff bei 21°8 C. und 749 *mm* Quecksilber.

IV. 0·4029 *g* gaben 0·2263 *g* Chlorsilber und 0·0086 *g* Silber.

	Berechnet für $C_{54}H_{89}Cl_4N_3O_3$		Gefunden			
			I	II	III	IV
C	648	66·91	66·43	—	—	—
H	89	9·19	9·39	—	—	—
Cl	141·48	14·61	—	14·21	—	14·59
N	42	4·34	—	—	4·41	—
O	48	4·95	—	—	—	—
	968·48	100·00				

Wie diese Analysen ergeben, muss auf das Cholesterylchlorid unter den eingehaltenen Umständen neben N_2O_3 auch NOCl eingewirkt haben, und aus dem zuerst entstandenen Product salpetrige Säure abgespalten worden sein.

Der eben beschriebene Körper wurde mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat behandelt. Bei diesem Vorgange findet bloss ein Ersatz von zwei Chloratomen durch ein Sauerstoffatom statt. Nach dem Eindampfen, Waschen mit Wasser, Aufnehmen des Rückstandes in Äther und Verdunsten des letzteren wurde ein in schönen, langen, farblosen Nadeln krystallisirender Körper erhalten, dessen Schmelzpunkt bei 147° C. liegt und der bei der Analyse die folgenden Zahlen lieferte:

I. 0·3074 *g* gaben 0·2843 *g* Wasser und 0·7978 *g* Kohlensäure

II. 0·3405 *g* gaben 0·0841 *g* Chlorsilber und 0·0174 *g* Silber.

III. 0·5017 *g* gaben 21 *cm*³ Stickstoff bei 19°6 C. und 743 *mm* Quecksilber.

	Berechnet für $C_{54}H_{89}Cl_2N_3O_4$		Gefunden		
			I	II	III
C	648	70·92	70·78	—	—
H	89	9·74	10·28	—	—
Cl	70·74	7·74	—	7·78	—
N	42	4·60	—	—	4·71
O	64	7·00	—	—	—
	913·74	100·00			

Digitized by Google

Wenn die beiden eben beschriebenen Körper an sich auch kein besonderes Interesse zu bieten schienen, so haben wir die Mittheilung darüber dennoch für wichtig gehalten, weil für den letztgenannten Körper von der Zusammensetzung $C_{54}H_{89}Cl_2N_3O_4$ ein bemerkenswerthes Analogon besteht. Es ist dies ein Derivat des Stilbens, welches Lorenz[1] bei der Behandlung des letzteren mit rauchender Salpetersäure und darauffolgendes Kochen des Reactionsproductes mit Alkohol erhalten hat und dem er die Formel $C_{28}H_{22}N_3O_4$ beilegt.[2]

B. Cholesten (Hydrocholesterylen).

Trägt man gepulvertes salpetrigsaures Natron in eine Aufschwemmung von Cholesten in reiner Salpetersäure ein, so schmilzt das letztere zu einem Öl; bei kurzem Stehen tritt ein Aufschäumen der Öltropfen ein.

Beim Eingiessen in Wasser erstarrt die schaumige Masse zu einer gelblichgrünen festen Substanz, welche nach dem Waschen mit Wasser aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Man erhält so ganz schwach gelblich gefärbte, warzenförmige Krystallaggregate. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 105°C. Sie lieferten nach dem Trocknen bei 100° bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0·2075 *g* gaben 0·1918 *g* Wasser und 0·5997 *g* Kohlensäure.

II. 0·2625 *g* gaben 8·0 cm^3 Stickstoff bei 22° C. und 746 *mm* Quecksilber.

	Berechnet für			Gefunden	
	$C_{27}H_{47}NO_2$	$C_{27}H_{45}NO_2$	$C_{27}H_{43}NO_2$	I	II
C	77·70	78·07	78·45	78·82	—
H	11·27	10·84	10·41	10·27	—
N	3·36	3·37	3·39	—	3·42

Wie aus dieser Zusammenstellung hervorgeht, ist auch hier das erhaltene Product wasserstoffärmer, als erwartet

[1] Ber. VII, 1096.

[2] Für diese Analogie ist es irrelevant, dass bei der Aufstellung dieser Formel in Bezug auf den Wasserstoff ein Irrthum unterlaufen sein muss.

Digitized by Google

werden konnte.[1] Der Körper ist aber analog dem oben beschriebenen Product aus Cholesterylchlorid als ein verändertes Nitrosit oder Nitrosat, also als ein Additionsproduct aufzufassen, da derselbe nicht mehr Brom zu addiren vermag.

C. Cholesterin.

Trotz mehrfach wiederholter Bemühungen ist es uns nicht gelungen, das von Preis und Raymann[2] beschriebene, in feinen Nadeln vom Schmelzpunkte 120—121° krystallisirende Dinitrocholesterin zu gewinnen. Wir arbeiteten sowohl nach der von den genannten Autoren gegebenen Vorschrift, als auch, im Hinblick auf die beim »Nitrocholesterylchlorid« gewonnenen Erfahrungen, nach dem bei der Darstellung des letzteren angewandten Verfahren, erhielten aber stets gelbe, amorphe Producte, welche in wässeriger Kalilauge sich auflösten und zu dem »Trinitrocholesterylen« von Latschinoff[3] wahrscheinlich in naher Beziehung stehen.

Die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure ist jedenfalls keine einfache und glatte. Zunächst tritt auch hier eine Entfärbung der Salpetersäure ein, die Reaction geht jedoch unter Erwärmen der Flüssigkeit und starkem Aufschäumen der Masse weiter. Selbst als wir vorsichtsweise mit kleinen Portionen und gekühlter Salpetersäure arbeiteten, die geschmolzene Masse sofort abhoben und in Wasser brachten, erhielten wir nur ein amorphes, in Alkohol relativ leicht lösliches Product.

Da ein Körper von saurer Beschaffenheit vorlag, versuchten wir Salze zu gewinnen,[4] was auf folgendem Wege gelang. Zur kalten alkoholischen Lösung der Substanz wurde eine frisch bereitete alkoholische Kalilösung gesetzt; unter Rothfärbung der Flüssigkeit schied sich dabei eine tief rothgefärbte Kaliumverbindung aus, welche mit Alkohol, in dem sie etwas löslich ist, und dann mit Äther sorgfältig gewaschen wurde. Diese rothe Masse löst sich klar in Wasser auf; wird diese Lösung mit der Auflösung der Erdalkali- oder Schwermetallsalze ver-

---

[1] Siehe oben S. 23.

[2] Berl. Ber. XII, 224.

[3] Siehe Beilstein, II. Aufl., II. Bd., S. 679.

[4] Vergl. auch Reinitzer, Monatshefte für Chemie, 1888, IX, 440.

Digitized by Google

setzt, so entstehen voluminöse, flockige Niederschläge, welche beim Erhitzen der Flüssigkeit körnige Beschaffenheit annehmen. Ein so dargestelltes ockergelbes Silbersalz und eine hellolivenfarbige Kupferverbindung lieferten Zahlen, welche zu einer Formel $C_{18}H_{27}NO_4$ für die Säure führten:

Silbersalz.

I. 0·2017 *g* bei 100° getrocknet, lieferten 0·1088 *g* Wasser, 0·3755 *g* Kohlensäure und 0·0505 *g* Silber.

II. 0·3334 *g* gaben 9·5 cm^3 Stickstoff bei 18° C. und 753 *mm* Druck.

	Berechnet für $C_{18}H_{26}NO_4Ag$	Gefunden I	Gefunden II
C	50·51%	50·77	—
H	6·08	5·99	—
N	3·27	—	3·28
Ag	25·17	25·04	—

Kupfersalz.

0·2135 *g* gaben 0·0245 *g* Kupferoxyd.

	Berechnet für $(C_{18}H_{26}NO_4)_2Cu$	Gefunden
Cu	8·99	9·15

In der nachfolgenden Tabelle finden sich alle jene von Anderen[1] und von uns dargestellten Körper zusammengestellt, von denen man mit Sicherheit entscheiden kann, ob sie zur Cholesten- (Hydrocholesterylen-) Reihe oder zur Cholestan-Reihe gehören.

---

[1] Walitzky, Planer, Raymann, Wislicenus und Moldenhauer, Reinitzer, Obermüller.

Digitized by Google

Cholesten-Reihe	Cholestan-Reihe
Cholesten, $C_{27}H_{46}$ (Hydrocholesterylen).	—
	Dichlorcholestan, $C_{27}H_{46}Cl_2$ (Cholestendichlorid).
	Dibromcholestan, $C_{27}H_{46}Br_2$ (Cholestendibromid) α- und β-Verbindung.
Cholesterylchlorid, $C_{27}H_{45}Cl$ (Chlorcholesten).	Trichlorcholestan, $C_{27}H_{45}Cl_3$ (Cholesterylchloriddichlorid).
	Dibromchlorcholestan, $C_{27}H_{45}ClBr_2$ (Cholesterylchloriddibromid).
Cholesterin, $C_{27}H_{45}OH$ (Oxycholesten).	Cholesterindichlorid, $C_{27}H_{45}Cl_2OH$ (Dichloroxycholestan).
	Cholesterindibromid, $C_{27}H_{45}Br_2OH$ (Dibromoxycholestan).
	Dichlorcholesterindichlorid, $C_{27}H_{43}Cl_4OH$ (Tetrachloroxycholestan).
Ester und Benzyläther des Cholesterins.	Ester der Vorigen.

Die Körper der Cholestan-Reihe zeigen gegenüber den Cholestenkörpern gemeinsame charakteristische Unterschiede bei der Einwirkung einzelner Reagentien. Diese Unterschiede geben sich durch eine viel geringere Reactionsfähigkeit der ersteren kund, was offenbar mit dem Fehlen einer ungesättigten Gruppe in Zusammenhang zu bringen ist. Gegenüber kalter concentrirter Schwefelsäure sind beispielsweise die Chlor- und Brom-Additionsproducte des Cholesterylchlorids, sowie des Cholestens völlig indifferent, während das Cholesterylchlorid und das Cholesten sofort unter Weichwerden gelbe bis gelbrothe Färbung annehmen. Cholesterindichlorid verhält sich

Digitized by Google

gegen concentrirte Schwefelsäure ebenfalls verschieden vom Cholesterin, es nimmt nur eine schwachrothe Färbung an, ohne dass die Flüssigkeit Fluorescenz zeigen würde.

Ganz analog fällt die Reaction der Cholestankörper mit Chloroform und Schwefelsäure negativ oder nur äusserst schwach aus, während die Cholestenkörper eine starke Farbenreaction zeigen.

Besonders auffallend ist der Unterschied der Körper beider Reihen gegenüber rauchender Salpetersäure. Übergiesst man damit Proben der einzelnen Substanzen, so tritt bei den Cholestenkörpern ausnahmslos unter Verflüssigung eine mehr oder weniger heftige Reaction ein, während die Cholestankörper ganz unangegriffen bleiben.

Die Liebermann'sche Cholestolreaction[1] zeigen beide Reihen. Ebenso ist ein wesentlicher Unterschied im Verhalten gegen Permanganat und Sodalösung nicht wahrzunehmen; beide entfärben das Permanganat bei längerem Kochen.

Von sonstigen Reactionen wollen wir erwähnen, dass das Cholesten beim gelinden Erwärmen mit Jod reichlich Jodwasserstoff entwickelt und dass beim Erhitzen desselben mit Schwefel grosse Mengen von Schwefelwasserstoff entweichen. Mit dem Studium dieser wichtigen Reactionen, sowie mit dem der Oxydationsproducte verschiedener Cholesterinderivate sind wir beschäftigt.

Aus der vorliegenden Literatur und unter Heranziehung der Schlussfolgerungen, welche sich aus dem Vorstehenden ergeben, lassen sich vorläufig folgende allgemeine Gesichtspunkte bezüglich der Constitution des Cholesterins und seiner nächsten Abkömmlinge aufstellen:

1. Die Körper der Cholesten-Reihe, welcher das Cholesterin selbst angehört, addiren nur ein Molekül Halogen. Dem hypothetischen Grenzkohlenwasserstoffe, Cholestan, muss demnach die Formel $C_{27}H_{48}$ zugeschrieben werden. Daraus ergibt sich

---

[1] Berl. Ber., XVIII, 1804.

Digitized by Google

zunächst, dass die Cholestenkörper ringförmige Bindungen enthalten müssen.

2. Der der ganzen Gruppe der Cholesterinkörper zu Grunde liegende Kohlenwasserstoff muss mindestens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten.

3. In keinem Falle ist es bisher gelungen, durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge aus den Halogenadditionsproducten der Körper der Cholesten-Reihe eine glatte Abspaltung von Halogenwasserstoff zu erzielen, wie sie bei Additionsproducten der Körper mit der Gruppe —CH = CH— stets verläuft. Im Gegensatze zu diesen zeigen die Chloradditionsproducte der Cholestenkörper eine bemerkenswerthe Beständigkeit. Die einfachste Erklärung dieser Thatsache ist die, dass an die beiden Kohlenstoffatome, an denen die Addition stattfindet, kein Wasserstoff, sondern je zwei Kohlenstoffatome gebunden sind.

4. Die sub 1 gemachte Annahme, dass in den Cholestenkörpern ringförmige Bindungen vorliegen, führt zu der weiteren Folgerung, dass diese Ringe hydrirt sein müssen. Die Beantwortung der Frage, ob alle Ringe vollständig hydrirt sind, hängt davon ab, dass es gelingt, nachzuweisen, ob die ungesättigte Gruppe einem Ringe angehört oder nicht. Im ersteren Falle hätten wir es mit terpen-naphtenartigen Körpern, im letzteren mit conjugirten Naphtenen zu thun.[1] Theilweise kommen wir also zu Folgerungen, welche schon wiederholt geäussert worden sind. Schon Walitzky,[2] dann C. Liebermann[3] und Th. Weyl[4] wiesen auf Analogien zwischen den Cholesterinkörpern und Terpenen hin.

---

[1] Die Annahme vollständig hydrirter Körper mit ringförmiger Bindung im Thierkörper bietet nichts Auffälliges mehr, da ja ein Repräsentant dieser Gruppe, der Inosit, daselbst vorkommt. Schon G. Krämer und W. Böttcher (Berl. Ber., XX, a, 595) haben auf ein solches Vorkommen hingewiesen, indem sie sagen: »In vielen, aus dem Lebensprocesse der Pflanzen und Thiere resultirenden Stoffen.... kann der Naphtenring vorausgesetzt werden«.

[2] Berl. Ber., IX, 1876, S. 1310.

[3] Berl. Ber. XVIII, 1885, S. 1803.

[4] Arch. für Anat. und Physiol. Physiol. Abth., 1886, S. 182.

Digitized by Google

5. Zur Erklärung der Erscheinung, dass es unmöglich ist, beim Cholesten eine Isomerie aufzufinden und dass sich von demselben zwei wohl charakterisirte Brom-Additionsproducte ableiten, von denen das niedriger schmelzende sich leicht in das andere mit höherem Schmelzpunkte überführen lässt, glauben wir stereochemische Vorstellungen heranziehen zu müssen. Es ist unverkennbar, dass hier eine bemerkenswerthe Analogie mit dem Stilben[1] und seinen beiden Chloradditionsproducten besteht, von denen ebenfalls das niedriger schmelzende in das höher schmelzende übergeführt werden kann.

[1] Siehe auch S. 109.

Digitized by Google

III. SITZUNG VOM 18. JÄNNER 1894.

Der Secretär legt das erschienene Heft VIII (October 1893) des 102. Bandes der Abtheilung II. a. der Sitzungsberichte vor.

Das k. k. Ackerbau-Ministerium übermittelt ein Exemplar des von demselben veröffentlichten Werkes: »Geologisch-bergmännische Karten mit Profilen von Idria nebst Bildern von den Quecksilber-Lagerstätten in Idria.«

Herr Prof. Dr. R. v. Wettstein übersendet eine im botanischen Institute der k. k. deutschen Universität Prag ausgeführte Arbeit von Dr. Friedrich Czapek, betitelt: »Zur Kenntniss des Milchsaftsystems der Convolvulaceen«.

Herr Dr. Stanislaus Klemensiewicz, Professor am k. k Gymnasium in Rzeszow, übersendet eine Abhandlung: »Beiträge zur geographischen Verbreitung der Schmetterlinge in Galizien.«

Das w. M. Herr Hofrath Prof. C. Claus überreicht eine Abhandlung des Herrn Carl Grafen Attems in Wien, betitelt. »Die Copulationsfüsse der Polydesmiden.«

Ferner überreicht Herr Hofrath Claus eine Arbeit des Herrn A. König in Wien, unter dem Titel: »*Hemispeiropsis comatulae*, eine neue Gattung der Urceolariden.«

Das c. M. Herr Oberst A. v. Obermayer überreicht den Bericht über die im vorigen Jahre in Gemeinschaft mit Herrn Hauptmann A. Schindler im Auftrage der kaiserl. Akademie ausgeführte »Trigonometrische Höhenbestimmung des hohen Sonnblick, in der Goldberggruppe der hohen Tauern«.

Digitized by Google

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer überreicht eine Mittheilung des Herrn Prof. Dr. E. Kobald in Leoben über eine »Verallgemeinerung eines Appel'schen Satzes aus der Theorie der Wärmeleitung«.

Das c. M. Herr Prof. K. Grobben in Wien überreicht eine Abhandlung: »Zur Kenntniss der Morphologie, der Verwandtschaftsverhältnisse und des Systems der Mollusken.«

Herr Prof. Dr. Ed. Lippmann in Wien überreicht eine Abhandlung: »Über ein isomeres Jodmethyl-Brucin.«

Herr Dr. Gustav Jäger in Wien überreicht eine Abhandlung: »Über die Beziehung zwischen Helligkeit und Eigenbewegung der Fixsterne«.

Digitized by Google

Über ein isomeres Jodmethyl-Brucin

von

Ed. Lippmann.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ed. Lippmann
an der k. k. Universität in Wien.

Das Brucin unterscheidet sich vom Strychnin, dass zwei Atome Wasserstoff durch zwei Methoxylgruppen ersetzt sind, so dass für das erstere Alkaloid die Formel $C_{15}H_{17}N_2O_2-$ $-C_6H_3(OCH_3)_2$ angenommen wird. Der Rest $C_{15}H_{17}N_2O_2$ enthält zwei Stickstoffatome, wovon das eine einem Chinolinring, das andere vielleicht einem Indol oder Carbazolring angehört. Die Function dieser beiden Stickstoffatome ist also verschieden. Es war nun möglich, dass durch Addition von Methyljodid an Brucinjodhydrat $C_{23}H_{26}N_2O_4HJ$ ein mit dem durch Anlagerung von Jodmethyl an Brucin erhaltenen Jodid Isomeres erhalten werde.

Diese Reaction wäre vollkommen analog jener des Cinchonins, wie dieselbe von Skraup[1] und mir[2] bereits mitgetheilt worden ist.

Brucinjodhydrat wird erhalten, wenn man reines Brucin — es wurde das von Merck in Darmstadt bezogene Alkaloid verwendet — in Wasser suspendirt und verdünnte Jodwasserstoffsäure zusetzt, bis die Lösung noch deutlich alkalisch reagirt. Das so erhaltene Jodhydrat krystallisirt in weissen Nadeln, die abgesaugt und auf einer Thonplatte getrocknet wurden. Es wurde nun eine abgewogene Menge desselben in Weingeist

[1] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, Septemberheft 1893.

[2] Akadem. Anzeiger, 1893, Nr. 21.

Digitized by Google

gelöst und diese Lösung mit der molecularen Quantität Methyljodid im Einschlussrohr am Wasserbade längere Zeit erhitzt.[1] Das hiebei entstehende Jodmethyl-Brucinjodhydrat ist in kaltem Alkohol sehr schwer löslich, so dass der Röhreninhalt zunächst abgesaugt wurde, wobei der grösste Theil in farblosen Krystallen erhältlich ist.

Werden dieselben mit Ammon zersetzt, so erhält man Nadeln, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind. Sie wurden desshalb aus diesem Mittel wiederholt umkrystallisirt. Man erhält dann dünne Prismen, die bei 198—200° durchsichtig werden und sich bei 260° unter heftigem Aufbrausen und Schwärzen zersetzen.

I. 0·2697 *g* wasserfreier Substanz, die bei 120° constantes Gewicht zeigte, wurden mit einem Überschusse von Silbernitrat und verdünnter Salpetersäure zersetzt, digerirt etc. und gaben 0·1163 *g* Jodsilber.

II. 0·3317 *g* lieferten bei 130°, wie oben getrocknet und behandelt, 0·1439 *g* Jodsilber.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{23}H_{26}N_2O_4CH_3J$
J	23·30	23·44	23·69

Das isomere Brucinjodmethylat, das bereits von Stahlschmidt[2] und Tafel[3] untersucht worden ist, wird sehr leicht durch Anlagerung von Jodmethyl an Brucin erhalten; es stellt glänzende Blättchen dar, die sich, ohne zu schmelzen, bei 270° schwärzen und sich unter Aufbrausen bei 280°[4] zersetzten.

Die ausführliche Untersuchung dieser Verbindungen, das Studium ihrer Zersetzungen, sowie die Anwendung dieser Reaction auf das verwandte Strychnin möge mir für einige Zeit vorbehalten bleiben.

---

[1] Unter näher zu erforschenden Bedingungen bleibt, wie ich später gefunden, das Brucinjodhydrat intact.

[2] J. 1859.

[3] Ber., 23.

[4] Claus fand 290°, Hansen 270°.

Digitized by Google

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIII. BAND. II. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

IV. SITZUNG VOM 1. FEBRUAR 1894.

Der Vorsitzende gedenkt des Verlustes, welchen die kaiserliche Akademie und speciell diese Classe durch das am 25. Jänner l. J. erfolgte Ableben des wirklichen Mitgliedes Herrn Hofrath Prof. Dr. Emil Weyr erlitten hat.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide über diesen Verlust durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Das Curatorium der Schwestern Fröhlich-Stiftung in Wien übermittelt die diesjährige Kundmachung über die Verleihung von Stipendien aus dieser Stiftung zur Unterstützung bedürftiger und hervorragender schaffender Talente auf dem Gebiete der Kunst, Literatur und Wissenschaft.

Herr Prof. Dr. A. Adamkiewicz in Wien übersendet eine Arbeit unter dem Titel: »Die Stauungspapille und ihre Bedeutung als eines Zeichens von gesteigertem Druck in der Höhle des Schädels«.

Herr Dr. Alfred Nalepa, Professor am k. k. Staatsgymnasium in Wien (IV. Bezirk), übersendet eine vorläufige Mittheilung über »Neue Gallmilben« (9. Fortsetzung).

Der Secretär legt folgende behufs Wahrung der Priorität eingesendete versiegelte Schreiben vor, und zwar:

Von Herrn Dr. Alexander Marmorek in Wien

1. »Neues Heilverfahren gegen die septischen Krankheiten«,
2. »Über den Ersatz der chirurgischen Drainage«;

ferner von Herrn Friedrich Strohmer, Vorstand der chemisch-technischen Versuchsstation des Centralvereines für

Digitized by Google

Rübenzucker-Industrie in der österreichisch-ungarischen Monarchie in Wien

3. »Beitrag zur Prophylaxis parasitärer Krankheiten der landwirthschaftlichen Culturpflanzen«.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht zwei im pharmacognostischen Institute der Universität Lemberg ausgeführte Arbeiten:

1. »Über die α-Epichlorhydrin-Verbindungen« von Prof. L. Niemiłowicz.
2. »Über eine neue pyknometrische Dichtebestimmungsmethode der weichen Fette« von Z. Zawalkiewicz.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Obermayer, A. v., Zur Erinnerung an Josef Stefan, k. k. Hofrath und Professor der Physik an der Universität in Wien. Wien und Leipzig, 1893; 8°.

Digitized by Google

Über die α-Epichlorhydrinpiperidin-Verbindungen

von

Prof. Dr. **Ladislaus Niemiłowicz.**

Aus dem pharmacognostischen Institute der k. k. Universität in Lemberg.

Die Verbindungen des Epichlorhydrins mit organischen Basen sind bis jetzt wenig studirt worden. Die Untersuchungen von J. v. Hörmann,[1] Reboul,[2] L. Balbiano,[3] F. Gerhard,[4] A. Fouconnier[5] und Anderen erstrecken sich nur auf einzelne Reactionsproducte, und es war der Zweck der vorliegenden Arbeit, den ganzen Mechanismus der Einwirkung eines secundären Amins (und zwar des Piperidins) auf das α-Epichlorhydrin zu studiren. Das Piperidin verbindet sich mit dem α-Epichlorhydrin direct vermischt unter starker Wärmeerzeugung und explosionsartigen Erscheinungen, wobei eine rothbraune, glasige, äusserst giftige Substanz entsteht. Es ist daher nothwendig, die Einwirkung dieser beiden Körper auf einander in verdünnenden Medien, und zwar sowohl in Wasser, als auch in wasserfreiem Äther zu beobachten.

---

[1] Berl. Ber., 15*a*, S. 1541.
[2] Compt. rend., 97, p. 1448.
[3] Berl. Ber., 20*c*, S. 329.
[4] Berl. Ber., 24*a*, S. 352.
[5] Compt. rend., 106, p. 605 und 107, p. 250.

Digitized by Google

Die Einwirkung des Piperidins auf α-Epichlorhydrin in Wasser.

Werden äquivalente Mengen Piperidins auf ein in 10facher Menge Wasser suspendirtes α-Epichlorhydrin gegossen und heftig geschüttelt, so erwärmt sich das Gemenge, und wenn man die Reactionstemperatur nicht bis 100° steigen lässt, bildet sich ein öliger Bodensatz unter der milchigen, wässerigen Flüssigkeit.

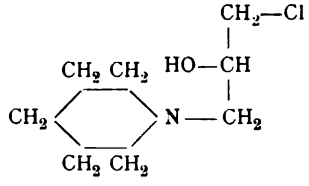
Mit Äther kann man dem Gemische eine Base entziehen, welche durch Überführung in wässerige Salzsäure und Abscheidung mit genau adäquater Menge Natronlauge gereinigt eine dicke farblose Flüssigkeit darstellt, welche bei gewöhnlichem Drucke nicht unzersetzt destillirbar ist, ein in Wasser leicht lösliches, nicht hygroskopisches, in langen Säulen krystallisirendes salzsaures Salz (Schmelzpunkt 156·5°) bildet und mit Platinchlorid eine in hochgelben Säulen und Büscheln krystallisirende, ziemlich schwer lösliche Verbindung liefert.

Die Analyse dieses Salzes ergab:

I. 0·23835 *g* Substanz gaben 0·06085 *g* Platin.
II. 0·2317 *g* Substanz gaben 0·0590 *g* Platin.

	In 100 Theilen		Berechnet für $(C_8H_{16}NOCl)_2+2HCl+PtCl_4$
	I.	II.	
Pt	25·53	25·46	25·39%

Es ist somit und auf Grund folgender Untersuchungen ein Chlorhydrinpiperidin, und zwar in Unterscheidung von anderen Stereoisomeren das (1) Chlorhydrinpiperidin



Durch Erwärmung dieser Base in wasserfreier ätherischer Lösung am Rückflusskühler mit gepulvertem Ätznatron durch eine Stunde bildet sich eine neue Base.

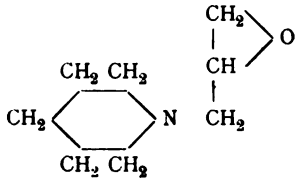
Digitized by Google

Dieselbe siedet unzersetzt bei 198° (uncorrigirt), ist farblos und leichtflüssig und zeigt folgende Zusammensetzung:

0·16115 *g* Substanz gaben 0·4000 *g* CO_2 und 0·1578 *g* H_2O

	In 100 Theilen	Berechnet für $C_8H_{15}NO$
C	67·72	68·08%
H	10·88	10·63

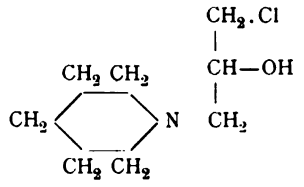
Diese Base entsteht somit aus dem (1) Chlorhydrinpiperidin analog der Bildung von α-Epichlorhydrin aus den Dichlorhydrinen und ist somit als ein α-Epipiperidinhydrin anzusprechen.



Mit wässeriger Salzsäure verbindet sich diese Base schon in der Kälte nach einiger Zeit wieder zu einem Chlorhydrinpiperidin, dieses aber bildet ein Platindoppelsalz, welches in Wasser viel leichter löslich ist, nicht mehr in hochgelben Säulen, sondern in goldgelben Blättchen krystallisirt und besonders durch eine charakteristische Krystallform ausgezeichnet ist.

Es bilden sich nämlich lauter langgestreckte parallelkantige Blättchen, welche einerseits stumpf, anderseits mit einer Spitze, deren Winkel 71·5° beträgt, enden.

Dieses Platindoppelsalz gehört somit zu einer anderen stereoisomeren Base, die ich als (2) Chlorhydrinpiperidin bezeichne.



Die Analysen dieses Platindoppelsalzes ergaben:

Digitized by Google

I. 0·15850 *g* Substanz gaben 0·04050 *g* Platin.
II. 0·06900 *g* Substanz gaben 0·01760 *g* Platin.
III. 0·1707 *g* Substanz gaben 0·04355 *g* Platin.

	In 100 Theilen			Berechnet für
	I.	II.	III.	$(C_8H_{16}NOCl)_2+2HCl+PtCl_4$
Pt	25·55	25·50	25·51	25·39

Die Platindoppelsalze beider stereoisomerer Formen schmelzen bei schneller Erhitzung unter geringer Zersetzung bei 189°.

Das (1) Chlorhydrinpiperidin zeigt beim Erwärmen in Lösungen ein ganz eigenthümliches Verhalten.

Wird z. B. ihre ätherische Lösung am Wasserbade erwärmt oder längere Zeit stehen gelassen, so scheiden sich nach und nach weisse, cholestearinartige Krystalle, welche in wasserfreiem Äther nicht mehr, in Wasser aber sehr leicht löslich, ja hygroskopisch sind.

Mit wasserfreiem Äther schnell gewaschen und im Vacuum bei 60° getrocknet, schmelzen sie gegen 141° unter Bildung später zu erörternder Ammoniumverbindungen.

Mit wässerigen Ätzalkalien geben sie in der Kälte keine freie Base, haben aber ihrerseits eine schwach alkalische Reaction, sind chlor- und hydroxylhältig, mit einem Worte sie entsprechen vollständig einer hydroxylirten Chlorammoniumverbindung.

Dieselbe gibt mit Platinchlorid eine gut krystallisirende, in Wasser ziemlich schwer lösliche Verbindung, welche in Prismen und Rhomben mit charakteristischem flachen Winkel von 77·5° sich ausscheidet.

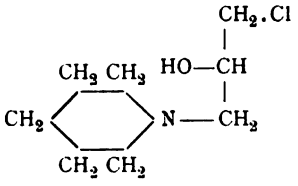
Ihre Analysen ergaben:

I. 0·2295 *g* Substanz gaben 0·06445 *g* Platin.
II. 0·14785 *g* Substanz gaben 0·04150 *g* Platin.

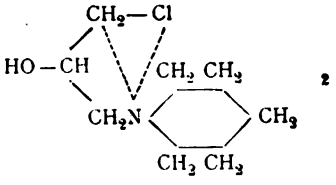
	In 100 Theilen		Berechnet für
	I.	II.	$(C_8H_{16}ONCl)_2+PtCl_4$
Pt	28·08	28·07	28·07%

Digitized by Google

Es hat sich somit aus dem (1) Chlorhydrinpiperidin ein Piperidiniumhydrinchlorid [1] etwa nach folgender Gleichung gebildet.



verwandelt sich in



[2]

Um diese Annahme zu beweisen, mussten vor Allem zwei Sachen dargethan werden: erstens dass das Piperidiniumhydrinchlorid selbst keine di- oder polymere Ammoniumverbindung ist und zweitens, dass sich der Piperidinrest an dem seitlichen und nicht an dem mittleren Kohlenstoffatom angelagert hat.

Es war naheliegend, die erste dieser Fragen auf kryoskopischem Wege zu entscheiden, wobei sich aber ergeben hat, dass die Moleculargrösse des untersuchten Körpers auf diese Weise nicht bestimmt werden kann und dass sich vielmehr bis zu einer gewissen Grenze bei fortgesetztem Zusatz der Substanz die Erstarrungstemperatur der Essigsäure erhöht.[3]

---

[1] Das Piperidiniumhydrinchlorid ist, wie aus dem Folgenden erhellt, keine atomistische, sondern nur eine moleculare Ammoniumverbindung, und ich habe diesen Namen gewählt zum Unterschiede von den atomistischen Piperiliumchloriden, die aus dem vorigen entstehen und mit demselben iso- und polymer sind.

[2] Viel anschaulicher kann man diese Verhältnisse mit Kohlenstoffmodellen darstellen.

[3] Nachdem diese Beobachtung auch bei anderen Ammoniumverbindungen gemacht wurde und wahrscheinlich auf der Bildung riesiger Molecularverbindungen beruhend gesetzmässige Verhältnisse vermuthen lässt, so wird sie zum Gegenstande specieller Untersuchungen gemacht werden.

Digitized by Google

Die Lösung der ersten Frage gelang durch die Untersuchung der Producte, die durch die Einwirkung von wässeriger Natronlauge auf das Piperidiniumhydrinchlorid entstehen.

Während nämlich dieser Körper in verdünnter saurer Lösung sowohl in der Kälte, als auch in der Hitze unveränderlich ist, verändert es sich sowohl durch die Einwirkung von Alkalien, als auch durch Erhitzen für sich.

Im ersten Falle entsteht eine Dioxyäthylenbase, im zweiten bilden sich Chlorpiperiliumhydrine.

Einwirkung wässeriger Natronlauge auf das Piperidiniumhydrinchlorid.

Setzt man zu einer wässerigen höchstens 10% Lösung von Piperidiniumhydrinchlorid eine 10% Natronlauge in einer für die Bindung der ganzen Salzsäure nothwendigen Menge zu und erwärmt langsam am Wasserbade, so scheiden sich nach einiger Zeit fettglänzende kleine Blättchen aus, die folgendes Verhalten zeigen.

Sie sind in Wasser beinahe ganz unlöslich, lösen sich aber leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin etc. Sie lassen sich aus verdünntem Alkohol oder Ligroin leicht umkrystallisiren, schmelzen bei 109° und sieden in reinem Zustande gegen 350°. Sie bilden nicht hygroskopische Salze und geben ein in nadelförmigen Kryställchen, gewöhnlich aber in dendritischen Formen ausschiessendes, in Wasser schwer lösliches Platindoppelsalz.

I. 0·20230 *g* Substanz gaben 0·50405 *g* CO_2 und 0·19485 *g* H_2O.

II. 0·17315 *g* Substanz gaben 0·43135 *g* CO_2 und 0·16430 *g* H_2O.

	In 100 Theilen		Berechnet für $C_{16}H_{30}N_2O_2$
	I.	II.	
C.....	67·95	67·94	68·08%
H	10·72	10·53	10·63

Digitized by Google

Die Analyse des Platindoppelsalzes ergab:

0·27785 *g* Substanz gaben 0·07875 *g* Platin.

	In 100 Theilen	Berechnet für $C_{16}H_{30}N_2O_2+2HCl+PtCl_4$
Pt.....	28·34	28·07

Es ist somit ein mit Epipiperidinhydrin isomerer Körper, und es erschien wichtig, vor Allem die Frage über die Moleculargrösse dieses Körpers zu lösen.

Die kryoskopische Untersuchung im Beckmannischen Gefrierapparat nach Raoul ergab:

Die Menge der verwendeten Essigsäure = 16·07 *g*.

I. 0·1785 *g* Substanz erzeugen eine Gefrierpunktserniedrigung um 0·15°.

II. 0·46695 *g* Substanz erzeugen eine Gefrierpunktserniedrigung um 0·405°.

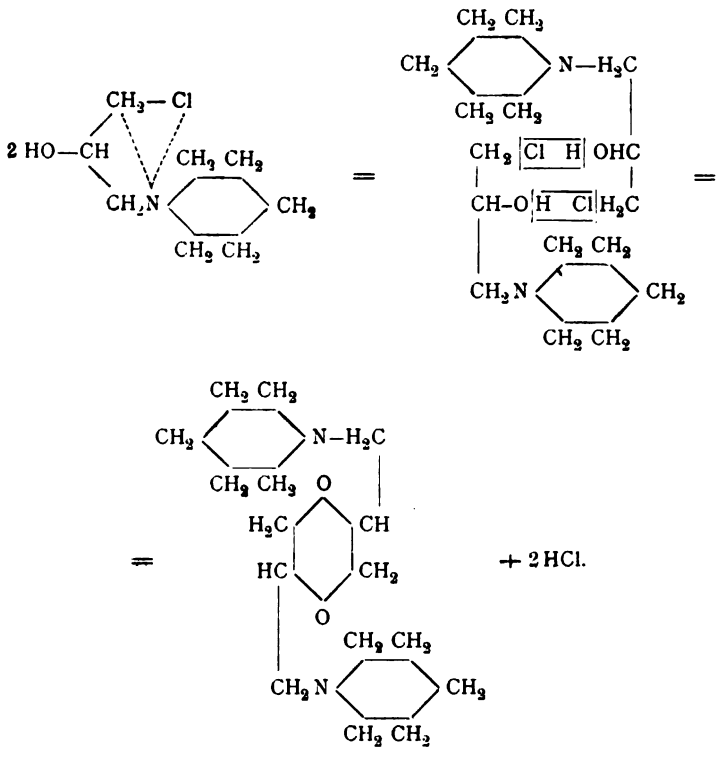
III. 0·9940 *g* Substanz erzeugen eine Gefrierpunktserniedrigung um 0·87.

	Daraus ergibt sich die Moleculargrösse	Berechnet für $C_{16}H_{30}N_2O_2(C_2H_4O_2)_2$
I.....	413	402
II.....	396	
III.....	400	

Es folgt daraus, dass der neue Körper ein dimeres Epipiperidinhydrin ist, dass er eine bitertiäre Base sein muss, und nachdem dieselbe mit Essigsäureanhydrid unter keinen Umständen eine Acetylverbindung gibt, so wird damit der Beweis geliefert, dass die Verkettung der beiden Epipiperidinhydrine mittelst Sauerstoff nach Abspaltung von 2HCl aus zwei Molekülen Piperidiniumhydrinchlorids geschieht.

Der Process verläuft etwa nach folgender Gleichung:

Digitized by Google



Dieses neue Diepiperidinhydrin kann man somit auch als eine Dioxyäthylenbase auffassen, da es einen Kohlen-Sauerstoff-Ring, welcher bereits von Wurtz[1] aus Äthylenoxyd durch Einwirkung von Brom um Quecksilber erhalten wurde, enthält. Ich nenne diesen Körper Biolin.

Für die Frage über die Constitution des Piperidiniumhydrinchlorids ergeben sich daraus folgende zwei Schlüsse:

1. kann dasselbe keine dimere Ammoniumverbindung sein;

2. muss es sich unter dem Einflusse von Alkalien und Wärme wieder in eine tertiäre Base dissociiren können, mit einem Worte, das Piperidiniumhydrinchlorid ist eine monomere, innere, moleculare Ammoniumverbindung.

Nach Abscheidung des Di-epipiperidinhydrins bleibt in der wässerigen Lösung eine Reihe von Körpern zurück, welche

[1] Ann. d. Ch., S. 323.

Digitized by Google

zum Theil chlorhältig, in Wasser leicht, in Äther nicht löslich sind und zweierlei Platinsalze geben. Die einen krystallisiren gut, in Drusen und Pyramiden, die anderen bilden amorphe Niederschläge, beide lösen sich schwer in Wasser.

Die Analysen der Platindoppelsalze ergaben für die ersteren Körper 27·98, für die zweiten 27·97% Platin.

Nachdem sowohl Poly-epipiperidinhydrine, als auch die Piperiliumhydrine in ihren Platindoppelsalzen beinahe dieselbe Platinmenge (28·07%) enthalten, so bilden sie wahrscheinlich den grössten Theil der nach Diepipiperidinhydrin in der alkalischen Lösung zurückbleibenden Körper.

Über die Einwirkung der Wärme auf das Piperidiniumhydrinchlorid.

Wird ein reines, trockenes Piperidiniumhydrinchlorid über den Schmelzpunkt oder seine wässerige Lösung durch einige Zeit auf 100° erhitzt, so kann man in der resultirenden Substanz kein Piperidiniumhydrinchlorid mehr nachweisen.

Es bildet sich ein glasiger, nicht krystallisirender, in Wasser leicht unter Bildung einer dicken Flüssigkeit, in Äther gar nicht löslicher Körper, welcher, an der Luft erwärmt, sich leicht oxydirt und eine gelbliche bis bräunliche Farbe annimmt.

In Alkohol gelöst und mit Äther gefällt, erweist er sich als in allen Fractionen chlorhältig und spaltet durch Natronlauge keine tertiäre Base ab.

Sein Platindoppelsalz ist schwer löslich, nicht krystallinisch und zeigt folgende Zusammensetzung.

I. 0·22375 *g* Substanz gaben 0·2265 *g* CO_2 und 0·0946 *g* H_2O.

II. 0·07190 *g* Substanz gaben 0·02010 *g* Platin.

	In 100 Theilen		Berechnet für $(C_8H_{16}NOCl)_2PtCl_4$
	I.	II.	
C	27·61	—	27·77%
H	4·69	—	4·63
Pt	—	28·09	28·07

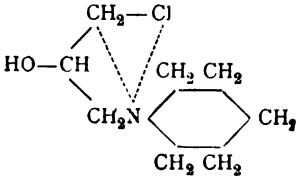
Digitized by Google

Zum Nachweise der Hydroxylgruppe habe ich eine Acetyl- und eine Benzoesäureesterverbindung dargestellt, deren Platindoppelsalz folgende Zusammensetzung zeigte:

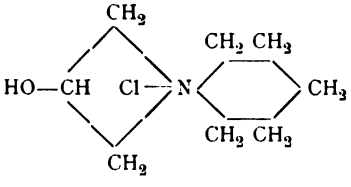
0·2581 *g* Substanz gaben 0·0564 *g* Platin.

	In 100 Theilen	Berechnet für $(C_{30}H_{40}N_2Cl_2O_4)PtCl_4$
Pt	21·85	21·58

In Anbetracht dessen, dass die neue Verbindung aus dem Piperidiniumhydrinchlorid durch blosses Erwärmen auf 100° in einer wässerigen Lösung entstehen kann, dass sie durch wässerige Ätzalkalien keine tertiäre Base abspaltet, dass sie eine Hydroxylgruppe enthält und dieselbe empirische Formel wie seine Muttersubstanz hat, wird man zu dem Schlusse gedrängt, dass sich durch Erwärmen des Piperidiniumhydrinchlorids diese moleculare Ammoniumverbindung in eine atomistische umwandelt, dass somit ein Chlorpiperiliumhydrin entsteht.



verwandelt sich in



Da aus demselben Grunde wie bei dem Piperidiniumhydrinchlorid die Moleculargrösse des Chlorpiperiliumhydrins nicht bestimmt werden konnte, so kann man die Möglichkeit, dass ausser der monomeren auch polymere Ammoniumverbindungen entstehen, nicht von der Hand weisen.

Alle diese Körper zeichnen sich durch eine ausgesprochene, starke curareartige Wirkung aus.[1]

[1] L. Niemiłowicz, diese Sitzungsberichte, Jahrgang 1894.

Digitized by Google

Die angeführten Constitutionsformeln basiren auf der Annahme, dass der Piperidinrest sich mit dem α-Epichlorhydrin, und zwar an seinem seitlichen, nicht an dem mittleren Kohlenstoffatom verbindet.

Zur Begründung dieser Annahme führe ich Folgendes an:

1. Lässt sich aus dem (1) Chlorhydrinpiperidin die Salzsäure sehr leicht schon in der Kälte und sogar durch Piperidin abspalten.

2. Setzt sich das so gebildete Epipiperidinhydrin wieder sehr leicht mit Salzsäure in das Chlorhydrinpiperidin um.

3. Weist darauf das gefundene Dipiperidinderivat hin.

Über das symmetrische Dipiperidinhydrin.

Wird auf das α-Epichlorhydrin mit einem Überschusse von Piperidin mit oder ohne Zusatz von Natronlauge in wässeriger Lösung eingewirkt und das Gemisch durch eine Stunde über dem Wasserbade erhitzt, so kann man der Flüssigkeit mit Äther eine Base entziehen, welche bei gewöhnlichem Drucke nicht unzersetzt destillirbar ist und unter 546 *mm* Druck bei 288° unzersetzt siedet.

Die Base krystallisirt schwer und schmilzt bei 11—12°.

Die Analyse der freien Base ergab:

0·19300 *g* Substanz gaben 0·4883 *g* CO_2 und 0·2020 *g* H_2O.

	In 100 Theilen	Berechnet für für $C_{13}H_{26}N_2O$
C.....	69·00	69·02%
H.....	11·62	11·50

Das Platindoppelsalz dieser Base ist in Wasser schwer löslich, krystallisirt in Pyramiden oder in Blättchen, die häufig gypsähnliche Zwillingskrystalle bilden, und zeigt folgende Zusammensetzung:

I. 0·20055 *g* Substanz gaben 0·0615 *g* Platin.
II. 0·1872 *g* Substanz gaben 0·05725 *g* Platin.

	In 100 Theilen		Berechnet für
	I.	II.	$C_{13}H_{26}N_2O+2HCl+PtCl_4$
Pt .....30·60	30·58		30·55

Digitized by Google

Es ist somit ein Dipiperidinhydrin, und würde sich der Piperidinrest mit Epichlorhydrin an dem mittleren Kohlenstoffatom verbinden, so müsste lediglich ein unsymmetrisches Dipiperidinhydrin entstehen.

Ich habe nun sowohl aus dem symmetrischen, als auch aus dem unsymmetrischen Dichlorhydrin Dipiperidinderivate dargestellt in der Vermuthung, dass aus dem letzteren wenigstens theilweise ein unsymmetrisches Biderivat entstehen wird.

Es wurden zu diesem Zwecke Dichlorhydrine mit Piperidin und Natronlauge (1 : 2 : 2) in Wasser am Wasserbade erwärmt und das Reactionsproduct untersucht.

Es ergab sich, dass dabei immer dasselbe Dipiperidinhydrin gebildet wird, und zwar sowohl in Bezug auf die Siedetemperatur und Krystallform, als auch auf die Zusammensetzung.

Die Analysen der Platindoppelsalze dieser Dipiperidinhydrine ergaben:

I. 0·15875 *g* Substanz gaben 0·04820 *g* Platin.
II. 0·05573 *g* Substanz gaben 0·0170 *g* Platin.

	In 100 Theilen		Berechnet für
	I.	II.	$C_{18}H_{26}N_2O+2HCl+PtCl_4$
Pt	30·35	30·50	30·55%

Es ist selbstverständlich, dass man unter diesen Umständen in dem gefundenen Körper kein unsymmetrisches Dipiperidinhydrin vermuthen kann.

Dementsprechend zeigt auch diese Base im polarisirten Licht absolut keine Drehung, was bei einem asymmetrischen Dipiperidinhydrin zu erwarten wäre.

Die Einwirkung des Piperidins auf α-Epichlorhydrin in wasserfreiem Äther.

Werden äquivalente Mengen Piperidins und α-Epichlorhydrins in der gleichen Gewichtsmenge wasserfreien Äthers gelöst, zusammengegossen und dann in engen Gefässen gut verschlossen stehen gelassen, so bilden sich nach einigen Stunden schon in der Zimmertemperatur weisse, nadelförmige

Digitized by Google

Krystalle. Dieselben sind wenig hygroskopisch, schmelzen schnell erhitzt bei 237°, sublimiren bei circa 200° und geben ein leicht lösliches, nadelförmig krystallisirendes Platindoppelsalz.

Die Analyse der ersten, resublimirten Fällung ergab:

0·1421 *g* Substanz gaben 0·2574 *g* CO_2 und 0·12335 *g* H_2O.

	In 100 Theilen	Berechnet für $C_5H_{12}NCl$
C	49·40	49·39%
H	9·64	9·88

Der zuerst ausfallende Körper ist somit das salzsaure Piperidin. Wird die ätherische Mutterlauge unter Vermeidung jeglicher Feuchtigkeit abgegossen und wieder stehen gelassen, so schiessen cholestearinförmige Krystalle des Piperidiniumhydrinchlorids aus, welche sich monatelang fortbilden können und zum Schlusse mit einer, ein beinahe unlösliches Platindoppelsalz liefernden Ammoniumverbindung verunreinigt sind.

In der letzten Mutterlauge bleiben dann das α-Epipiperidinhydrin, symmetrisches Dipiperidinhydrin und das überschüssige α-Epichlorhydrin.

Die Reaction verläuft somit folgendermassen:

Zuerst bildet sich das (1) Chlorhydrinpiperidin und verbindet sich, solange noch ein unverbundenes Piperidin in der Lösung vorhanden ist, mit dieser Base in das α-Epipiperidinhydrin und das salzsaure Piperidin. Dieses scheidet sich ab und bildet die erste Fällung. Der Rest des noch nicht gebundenen Piperidins wirkt auf das soeben gebildete α-Epipiperidinhydrin und verbindet sich zum symmetrischen Dipiperidinhydrin, welches in der Lösung bleibt. Nun bildet sich nach und nach aus dem unveränderten (1) Chlorhydrinpiperidin das Piperidiniumhydrinchlorid und fällt krystallinisch und so lange rein aus, bis infolge Concentration der Lösung durch theilweise Ätherverdampfung und infolge steigender Alkalescenz der Mutterlauge durch das gebildete Dipiperidinhydrin quaternäre Verbindungen zu entstehen beginnen.

Digitized by Google

Das ist wohl auch die bequemste Methode zur Darstellung des reinen Piperidiniumhydrinchlorids. Die ersten Krystallisationen werden als unrein entfernt, die weiteren aufgehoben, bis sich quaternäre Basen zu bilden anfangen. Um das letztere zu beschränken, setzt man zu den letzten Mutterlaugen etwas wasserfreien Äther zu.

Reiner erhält man den Körper, wenn man nach der eingangs erwähnten Methode das (1) Chlorhydrinpiperidin mit Äther abscheidet, die ätherische Lösung über frisch geglühtem kohlensaurem Kali trocknet und durch Stehenlassen an einem warmen Orte die Abscheidung des Piperidiniumhydrinchlorids veranlasst.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind folgende:

1. Es wurde der Einwirkungsprocess des Piperidins auf das α-Epichlorhydrin sowohl in wässeriger, als auch in wasserfreier ätherischer Lösung aufgeklärt.

2. Dabei entsteht zuerst das (1) Chlorhydrinpiperidin, welches mit Ätzalkalien in wasserfreier ätherischer Lösung sich in ein α-Epipiperidinhydrin verwandelt.

3. Aus dem letzteren bildet sich durch wässerige Salzsäure ein stereoisomeres (2) Chlorhydrinpiperidin.

4. Nach längerem Stehen oder bei leichter Erwärmung in Lösungen lagert sich das Chlorhydrinpiperidin in eine innere, moleculare Ammoniumverbindung, das Piperidiniumhydrinchlorid um.

5. Aus dem letzteren wurde durch Ätznatron in wässeriger Lösung eine Dioxyäthylenbase, und zwar das Biolin dargestellt.

6. Durch Erwärmung des Piperidiniumhydrinchlorids für sich entstehen quaternäre Basen: die Chlorpiperiliumhydrine.

7. Durch überschüssiges Piperidin entsteht aus dem α-Epichlorhydrin das symmetrische Dipiperidinhydrin.

8. Dieselbe Base entsteht sowohl aus dem symmetrischen, als auch aus dem asymmetrischen Dichlorhydrin.

Digitized by Google

Über eine neue pyknometrische Dichtebestimmungs-Methode der weichen Fette

von

Zdzisław Zawałkiewicz,

mag. pharm.

Aus dem pharmakognostischen Institute der k. k. Universität in Lemberg.

(Mit 3 Textfiguren.)

Die bisherigen Dichtebestimmungs-Methoden der weichen Fette leiden, insofern sie den wissenschaftlichen Anforderungen entsprechen, an dem Mangel, dass sie sich nicht auf die gewöhnlichen Temperaturen beziehen, sondern nur für die Wärmegrade, welche für die Praxis ganz belanglos sind, gelten.

Die vorliegende Arbeit behandelt nun eine Methode, welche es zulässt, die Dichte weicher Fette in der gewöhnlichen Arbeitstemperatur von 15° C. mit absoluter Genauigkeit zu bestimmen.

Sie beruht darauf, dass ein Pyknometer durch entsprechende Vorrichtung derart mit einem weichen Fette gefüllt wird, dass bei seiner Abkühlung auf die gewöhnliche Temperatur jede Schwankung der Dichte sofort ausgeglichen wird, dass somit der geringsten Contraction des abgekühlten Fettes die sofortige Nachfühlung folgt.

Um das zu ermöglichen, wurde ein Apparat construirt, dessen Zusammensetzung aus der nachstehenden Fig. 1 ersichtlich ist.

Der ganze Apparat steht auf einer starken Holzplatte *c* und theilt sich in einen Heizraum *AA* und einen Kühlraum *BB*, die von einander durch ein kreisrundes dichtes Drahtnetz *oo*

Digitized by Google

geschieden sind. Der Heizraum ist begrenzt durch eine dünne Glasglocke *ee*, welche auf drei breiten Füsschen *ff*, und zwar in einem äusseren Falz steht, während im inneren Falz das erwähnte Drahtnetz eingesetzt ist. Oben liegt auf der Glocke ein

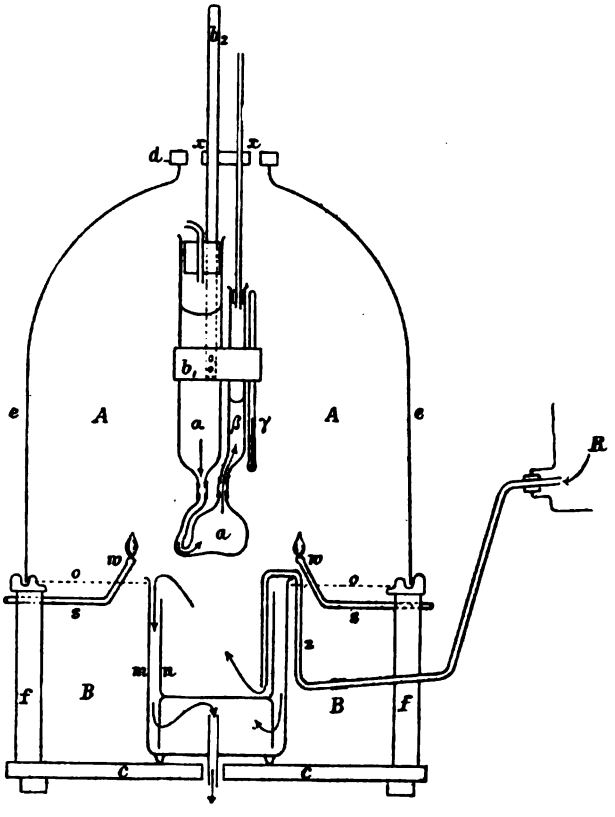


Fig. 1. ($^1/_5$ d. nat. Grösse.)

schwerer und mehrfach durchlöcherter Holzstöpsel. In dem Heizraum befindet sich die pyknometrische Einrichtung.

Das Pyknometer (Fig. 2) hat einen längeren gekrümmten Füllungsarm und einen kürzeren geraden Ergänzungsarm. Beide sind mittelst luftdicht anliegender Kautschukschläuche mit zwei Reservoiren verbunden, von welchen das grössere α als Füllungsreservoir, das kleinere β als Ergänzungsreservoir fungirt und mit einer, aus der Glocke herausragenden, Glasröhre verbunden

Digitized by Google

ist. Beide Reservoire sowie ein bis 100° C. getheiltes Thermometer γ sitzen fest in einem Messingring b_1, der durch den Leitstab b_2 in dem durchbohrten Stöpsel d hängt. Diese ganze Vorrichtung kann gehoben und gesenkt werden, und zwar geschieht das durch Führung des Leitstabes in einer mit Kork ausgekleideten Durchlöcherung des Stöpsels d (oder mit Zahnrad und -Trieb).

Die Heizung des Apparates geschieht durch einen Flammenring *nw* für sechs ganz kleine Flämmchen. Derselbe ist durch zwei gekrümmte Schenkelröhren s und s_1 mit dem Aussenraum und mit der Gasleitung verbunden. Unter dieser Vorrichtung befindet sich der Kühlraum und in demselben ein Übergusskühler *mn*, der aus einem Ehmann'schen Exsiccator besteht. Der Wasserzufluss geschieht aus dem Wasserbehälter R durch das gekrümmte Rohr z und der Abfluss durch den Überguss gegen *m* in der Richtung der Pfeile.

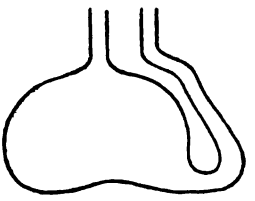


Fig. 2.

Gleichzeitig wird dabei aus dem Glockenraum warme Luft durchgesogen, so dass über dem Kühlwasser eine möglichst kleine Abkühlungszone vorhanden ist. Die Dichtebestimmung wird in dem beschriebenen Apparate folgendermassen ausgeführt. Zuerst wird das ungefähr 10 bis 20 cm^3 haltende Pyknometer einmal im trockenen Zustande, das andere Mal mit Wasser von der beabsichtigten Bestimmungstemperatur gefüllt, ausgewogen und — nach Umrechnung auf 4° C. — aus diesen Zahlen das Volum des Pyknometers bei einer gegebenen Temperatur berechnet. Nun füllt man das Füllungsreservoir mit Fett und verbindet die beiden Behälter durch Kautschukschlauch und Drahtumschnürung mit dem Pyknometer so, dass der längere Arm mit dem Füllungsreservoir verbunden wird. Jetzt werden die Flammen angezündet und die pyknometrische Einrichtung soweit in den Heizraum eingesenkt, dass der Boden des Pyknometers in dem Niveau der Flammen steht.

Die Temperatur des Heizraumes wird so regulirt, dass sie nicht höher als um 20° C. den Schmelzpunkt des untersuchten Fettes übersteigt.

Digitized by Google

Infolge dessen schmilzt das Fett und senkt sich langsam in das Pyknometer herunter, dasselbe von unten bis zur Spitze füllend, wobei die an den Wänden hängenden Luftblasen anstandslos hinaufsteigen.[1] Sind die beiden Reservoire bis zum gleichen Niveau gefüllt, so beginnt man mit der Abkühlung. Zu diesem Zwecke wird aus dem Wasserbehälter R ein Wasser von der beabsichtigten Untersuchungstemperatur so schnell durch die Kühlvorrichtung durchgeleitet, dass das Abflusswasser fast genau dieselbe Temperatur besitzt, wie das Zuflusswasser — was während der ganzen Abkühlung andauern muss. Nun wird das Pyknometer in das Kühlungswasser 3 *mm* tief eingesenkt und alle 10 Minuten um dieselbe Tiefe solange vorgeschoben, bis das ganze Pyknometer sammt Spitzen der beiden Reservoire unter dem Wasser taucht.

Die Abkühlung dauert je nach der Grösse der Pyknometer $1^1/_2$—3 Stunden und man erkennt die richtige Arbeit an dem vollständigen Mangel aller Fettabhebungen von der Wand des Gefässes.

Zum Schluss der Kühlung werden die Flammen ausgelöscht, die pyknometrische Einrichtung herausgehoben, die Kautschukschläuche schnell abgeschnitten und entfernt, das Pyknometer schonend und schnell getrocknet und gewogen.

Die Dichte des untersuchten Fettes wird nach der Formel $d = \frac{p_2 - P}{p_1 - P}$ berechnet, wo d die Dichte des untersuchten Fettes, P das Gewicht des Pyknometers, p_1 das Gewicht des Pyknometers mit Wasser, p_2 dasjenige mit Fett bezeichnen.

Nach dieser Methode wurden vier Fette, und zwar das Lanolin, Vaselin, Schweinefett und Butter nach ihrer vollständigen Reinigung und Trocknung bestimmt.

Die folgende Tafel zeigt die erhaltenen Zahlen.

---

[1] Sollten dennoch Luftblasen hängen bleiben, was aber nur selten vorkommt, so können sie mittelst geringer Flüssigkeitsschwankungen, durch Druck mit dem Blasebalg an dem Ergänzungsreservoir hervorgerufen, gehoben werden.

Digitized by Google

	Schmelzpunkt	Untersuchungstemperatur	Untersuchungen	Gefundenes specifisches Gewicht	Mittleres specifisches Gewicht
Lanolin von Liebreich	44—44·5°	16°	1. 2.	0·95169 0·95187	0·95178
Gelbes Vaselin von Hell & Co.	37—38°	16°	1. 2.	0·88225 0 88322	0·88273
Schweinefett	41—42°	16°	1. 2.	0·94044 0·94122	0·94083
Kuhbutter	34—35°	16°	1. 2.	0·93174 0·93176	0·93175

Der Beweis für die Genauigkeit der Methode.

Um die Genauigkeit der beschriebenen pyknometrischen Bestimmung wissenschaftlich darzuthun, habe ich die Dichte eines und desselben Fettes, und zwar des Lanolins (*Lanolinum* Liebreich) sowohl im beschriebenen Pyknometer für die Temperatur von 0°—40°, als auch im gewöhnlichen Pyknometer in den Temperaturen von 40—52° (thermostatisch) und im Densimeter in den Temperaturen von 52—100° bestimmt.

Das Lanolin wurde desshalb gewählt, weil seine Dichte überhaupt noch nicht genau bestimmt wurde.

Das verwendete Lanolin wurde auch chemisch untersucht und ergab folgende Zahlen:

Säurezahl ..... 0·3
Verseifungszahl ..... 98·33—100·34
Reichert-Meissl'sche Zahl .... 7·0
Hübl'sche Jodzahl ..... 18·93
Acetylzahl .....119.

Die Dichte dieses Fettes in den untersuchten Temperaturen ist aus folgender Tabelle ersichtlich.

Digitized by Google

Bestimmt in		Temp. in °C.	Untersuchungen	Gefundenes spec. Gew. des Lanolins	Mittleres spec. Gew. des Lanolins	Differenz in 12° C.
Pyknometer. Kühlung	mit Wasser	4	1.	0·96685	0·96685	
		16	1. 2.	0·95169 0·95187	0·95178	0·01507
		28	1. 2.	0·93561 0·93571	0·93565	0·01613
	im Thermostat	40	1. 2. 3.	0·91852 0·91721 0·91560	0·91711	0·01854
		52	1. 2. 3.	0·90740 0·90744 0·90835	0·90772	0·00939
Densimeter		52		0·90764		0·00947
		64		0·90072		0·00692
		76		0·89399		0·00673
		88		0·88663		0·00736
		100		0·87923		0·00740

Man ersieht daraus, und zwar aus der letzten Rubrik, dass die Expansionsdifferenzen der Substanz für 12 Grade sowohl nach den Bestimmungen im neuen als auch im gewöhnlichen Pyknometer und Expansimeter gleichmässig, und zwar für den festen Zustand stärker, für den flüssigen schwächer fortschreiten, und dass infolge dessen die Dichtedifferenzen des Fettes bei verschiedenen Temperaturen sich mittelst einer continuirlichen Curve analytisch darstellen lassen.

Trägt man nämlich auf der Abscissenachse d die Änderungen der Dichte in beliebigen Längeeinheiten und auf der Ordinaten t die Änderungen der Temperatur um je 12° C. auf,

Digitized by Google

so ergibt sich die beiliegende Curve, welche gerade dort eine schärfere Biegung zeigt, wo nach der Bestimmung des Schmelzpunktes durch einsinkenden Quecksilbertropfen, der Schmelzpunkt der untersuchten Substanz — circa 44° C. — liegt.

Nicht weniger wichtig als der obige Beweis ist auch die aus der Rubrik für gefundene specifische Gewichte ersichtliche

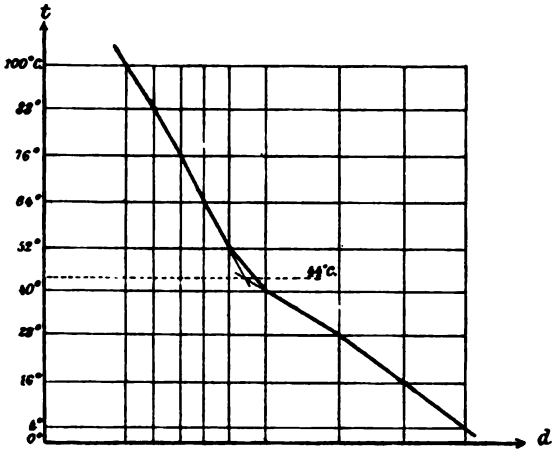


Fig. 3.

Thatsache, dass die einzelnen für dieselbe Temperatur, aber in verschiedenen Gefässen gemachten Bestimmungen um eine minimale Zahl differiren:

	Differenzen bei der Beobacht.	
	in Temp.	in Procenten
Lanolin	16°	0·0019
Lanolin	28	0·0010
Vaselin	16	0·0109
Schweinefett	16	0·0082
Kuhbutter	16	0·0002

Digitized by Google

V. SITZUNG VOM 8. FEBRUAR 1894.

In Verhinderung des Herrn Vicepräsidenten führt Herr Intendant Hofrath Ritter v. Hauer den Vorsitz.

Der Vorsitzende gedenkt des Verlustes, welchen die kaiserliche Akademie und speciell diese Classe durch das am 6. Februar l. J. in Abbazia erfolgte Ableben des wirklichen Mitgliedes Herrn Hofrath Prof. Dr. Theodor Billroth erlitten hat.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide über diesen Verlust durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Wiesner übersendet die dritte pflanzenphysiologische Mittheilung aus Buitenzorg unter dem Titel: »Über den vorherrschend ombrophilen Charakter des Laubes der Tropengewächse«.

Von dem k. u. k. Oberlieutenant Herrn Victor Dziubiński in Peterwardein wird ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität eingesendet, welches die Aufschrift führt: »Gaskraft-Motor«.

Das w. M. Herr Hofrath A. Kerner v. Marilaun bespricht eine Abhandlung von Dr. E. v. Halácsy, welche den Titel führt: »Beiträge zur Flora von Epirus«.

Digitized by Google

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Wilhelm Webers Werke, herausgegeben von der königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. IV. Bd. Galvanismus und Elektrodynamik. II. Theil. Besorgt durch Heinrich Weber. (Mit 4 Tafeln und Abbildungen im Texte.) Berlin, 1894; 8°. — VI. Bd. Mechanik der menschlichen Gehwerkzeuge. Besorgt durch Friedrich Merkel und Otto Fischer. (Mit 17 Tafeln und Abbildungen im Texte.) Berlin, 1894; 8°.

Digitized by Google

VI. SITZUNG VOM 15. FEBRUAR 1894.

Das Executiv-Comité des unter dem Allerhöchsten Protectorate Sr. k. und k. apost. Majestät stehenden VIII. Internationalen Congresses für Hygiene und Demographie ladet die kaiserliche Akademie zur Theilnahme an diesem Congresse, welcher vom 1. bis 9. September d. J. in Budapest tagen wird, ein und übermittelt ein hierauf bezügliches vorläufiges Programm.

Das w. M. Herr Hofrath Ad. Lieben überreicht eine Abhandlung von Dr. Ad. Jolles in Wien, betitelt: »Das Margarin, seine Verdaulichkeit und sein Nährwerth im Vergleich zu reiner Naturbutter«.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht eine im I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien von Dr. J. Herzig ausgeführte Arbeit: »Über Brasilin und Hämatoxylin«.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer überreicht eine Abhandlung von Dr. K. Zsigmondy in Wien: »Über die Anzahl derjenigen ganzen ganzzahligen Functionen n-ten Grades von x, welche in Bezug auf einen gegebenen Primzahlmodul eine vorgeschriebene Anzahl von Wurzeln besitzen«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Denkschriften der medicinisch-naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Jena. (3. Bd. II. Theil). Vergleichend-anatomische und entwickelungsgeschichtliche Untersuchungen

Digitized by Google

an Walthieren, von W. Kükenthal. (Mit 12 Tafeln und 115 Abbildungen im Text.) Jena, 1893; 4°.

Mitscherlich Alexander, Erinnerung an Eilhard Mitscherlich 1794—1863. Berlin, 1894; 8°.

The collected Papers of Sir W. Bowman. (Vol. I and II.) Edited for the Committee of the »Bowman Testimonial Fund« by J. Burdon-Sanderson and J. W. Hulke. Presented by Harriet Lady Bowman. London, 1892; 4°.

Digitized by Google

Über Brasilin und Hämatoxylin

von

Dr. **J. Herzig.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Brasilin.

Vor einiger Zeit habe ich[1] nachgewiesen, dass das von Schall und Dralle dargestellte Methylbrasilin nicht Tetra- sondern Trimethylbrasilin ist. Weiterhin habe ich gezeigt, dass das Trimethylderivat in Kali unlöslich ist. Ein Trimethylacetylbrasilin darzustellen war mir damals nicht gelungen. Seither habe ich mich überzeugen können, dass das Trimethylbrasilin in der That ein Monoacetylderivat liefert. Der Grund meines früheren negativen Versuches ist ein sehr einfacher. Beim Trimethyläther haben schon Schall und Dralle[2] gefunden, dass er in einer amorphen und in einer krystallisirten Modification besteht. Genau dasselbe ist beim Acetylmethylbrasilin der Fall. Beim Behandeln des Äthers mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhielt ich eine amorphe Masse, die ich nicht reinigen konnte und für die nichtkrystallisirende Modification des Trimethylbrasilins ansehen musste. Bei längerem Liegen an der Luft nimmt aber der Körper nach und nach krystallinische Structur an, der Schmelzpunkt steigt immer mehr und wird endlich bei 172—174° unc. constant. In der Folge habe ich das Acetylproduct auch sofort krystallinisch erhalten, zumal wenn ich die Ausscheidung durch das Hin-

[1] Monatshefte für Chemie, 1893, S. 56.

[2] Berl. Ber., XXIII, S. 1430.

Digitized by Google

einwerfen von Krystallen des Acetylmethylbrasilins anregen konnte.

Der Körper ist in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich und krystallisirt aus diesem Mittel in Form schöner derber Krystalle aus.

Die ausgeführten Analysen zeigen, dass hier in der That das

Monoacetyltrimethylbrasilin

vorliegt.

I. 0·2016 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5018 *g* Kohlensäure und 0·1072 *g* Wasser.
II. 0·2454 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6097 *g* Kohlensäure und 0·1332 *g* Wasser.
III. 0·2055 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·3880 *g* Jodsilber.
IV. 0·1589 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·3029 *g* Jodsilber.
V. 0·2445 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4598 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden					Berechnet für $C_{16}H_{10}O_5(CH_3)_3(C_2H_2O)$
	I	II	III	IV	V	
C	67·88	67·76	—	—	—	68·29
H	5·92	6·03	—	—	—	5·67
CH_3O	—	—	24·79	25·20	24·79	25·20

Einer brieflichen Mittheilung des Herrn Dr. Schall entnehme ich, dass auch er die von ihm bereits angekündigte Acetylverbindung des Trimethyläthers dargestellt und analysirt hat.

Mit Rücksicht auf die Existenz dieser Substanz habe ich selbstverständlich das Trimethylbrasilin auch weiter zu alkyliren versucht, ohne aber einen positiven Erfolg aufweisen zu können. Unterdessen zeigte mir Herr Dr. Schall an, dass er den Tetramethyläther dargestellt hat, dass derselbe aber nach der Zeisel'schen Methode nicht die richtigen Methoxylzahlen liefert. Das mir hierauf eingesandte Präparat habe ich analysirt, und es erwies sich als vollkommen reines Tetramethylbrasilin.

Digitized by Google

0·1600 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4378 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{10}O_5(CH_3)_4$
CH_3O.....	36·08	36·25

Die Differenz zwischen meiner Methoxylzahl und der von Schall gefundenen klärte sich dahin auf, dass die Substanz unterdessen von Herrn Dr. Schall gereinigt worden war. In der That erhält jetzt auch Schall bei der Methoxylbestimmung die theoretisch geforderten Zahlen.

Damit entfallen auch die seinerzeit von Schall geäusserten Bedenken gegen die Anwendbarkeit der Zeisel'schen Methode in diesem Falle.

Die mir von Herrn Dr. Schall mitgetheilte Darstellungsweise des Tetramethyläthers bestand in der Behandlung des Trimethyläthers mit festem Ätzkali und Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr bei 130—140° C.

Ich habe diese Methode ein wenig modificirt und bin infolge dessen in der Lage, ohne jede Schwierigkeiten auch grössere Mengen des Tetramethyläthers rasch darzustellen. Trimethylbrasilin wird mit der Hälfte seines Gewichtes festen Kalis und einigen Tropfen absoluten Alkohols im Kolben angerührt und am Wasserbad eine Stunde erwärmt, wobei sich die Substanz vollkommen löst. Dem erkalteten Kolbeninhalt wird die dem Kali äquivalente Menge Jodmethyl hinzugefügt und 7—8 Stunden am Wasserbad erwärmt. Der Kolbeninhalt wird dann mit Wasser aufgenommen, mit Äther ausgeschüttelt, der Äther wird abdestillirt und die sich aus der ätherischen Lösung ausscheidende krystallinische Substanz aus Alkohol umkrystallisirt.

Der Tetramethyläther ist in kaltem Alkohol schwer löslich und scheidet sich aus diesem Lösungsmittel in Form schöner weisser Blättchen ab, welche den constanten Schmelzpunkt 137—138° besitzen.

Die Analyse dieser Substanz ergab folgendes Resultat:

I. 0·1944 *g* bei 100° getrockneter Substanz ergaben 0·5011 *g* Kohlensäure und 0·1160 *g* Wasser.

II. 0·2460 *g* bei 100° getrockneter Substanz ergaben 0·6680 *g* Jodsilber.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{10}O_5(CH_3)_4$
	I	II	
C.....	70·29	—	70·17
H	6·62	—	6·40
CH_3O ...	—	35·74	36·25

Ich habe mich weiterhin davon überzeugt, dass der Tetramethyläther sich nicht weiter acetyliren lasse. Die nach der Behandlung mit Anhydrid und Natriumacetat mit Wasser ausgefällte Substanz liefert ohne jede Reinigung die Methoxylzahlen des Tetramethylbrasilins.

Ebenso konnte ich mir die Gewissheit verschaffen, dass der Tetramethyläther nicht etwa ein Zersetzungsproduct des Brasilins ist. Der Trimethyläther mit Kali und Alkohol angerührt, lässt sich mehre Stunden am Wasserbad erwärmen, ohne sich zu zersetzen. Die mit Wasser ausgefällte Substanz liefert wieder die Methoxylzahlen des Trimethyläthers.

Mit alkoholischem Kali im Rohr auf 150—160° erhitzt, zersetzen sich beide Äther, indem sie Substanzen liefern, welche in Kali löslich sind. Leider habe ich bisher weder die Reactionsproducte selbst, noch Derivate derselben in analysenreinem Zustande erhalten können, da sie, wenn überhaupt, so doch nur sehr unvollkommen zu krystallisiren scheinen. Ich werde aber diese Zersetzung weiter verfolgen und hoffe darüber bald berichten zu können.

Hämatoxylin.

Die gleichen Resultate wie beim Brasilin erhielt ich auch beim Hämatoxylin. Wieder entsteht beim Methyliren ein Derivat, welches um ein Alkyl weniger enthält als man hätte erwarten sollen.

Dieses Tetramethylhämatoxylin liefert ein Monoacetylderivat und lässt sich genau so wie das Trimethylbrasilin mit concentrirtem Kali und Jodmethyl in das Pentamethylhämatoxylin umwandeln.

Digitized by Google

Tetramethylhämatoxylin.

Die Methylirung geschieht in gleicher Weise wie beim Brasilin. Das Methylhämatoxylin ist in Alkohol nicht schwer löslich und daher wurde dasselbe aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Häufig scheidet es sich aus der Lösung ölig ab und erstarrt erst nach und nach krystallinisch. Der Körper krystallisirt in Form kleiner Nadeln, deren Schmelzpunkt constant bei 139—140° gefunden wurde.

I. 0·2493 *g* bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·6102 *g* Kohlensäure und 0·1405 *g* Wasser.
II. 0·2046 *g* bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·5410 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{10}O_6(CH_3)_4$
C	66·76	67·04
H	6·26	6·14
CH_3O.....	34·87	34·63

Monoacetyltetramethylhämatoxylin

wird aus dem Tetramethylderivat durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten. Dasselbe hat ein besseres Krystallisationsvermögen und ist in Alkohol viel weniger löslich als der Tetramethyläther. Der Körper eignet sich daher auch sehr gut für die Reindarstellung des Methyläthers, da auch unreine, nicht krystallisirte Partien desselben noch immer reines Acetylderivat liefern. Die Substanz krystallisirt aus Alkohol in Form schöner weisser Nadeln, welche den constanten Schmelzpunkt 178—180° besitzen.

0·2654 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6160 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_9O_6(CH_3)_4(C_2H_3O)$
CH_3O....	30·60	31·00

Digitized by Google

Pentamethylhämatoxylin.

In der gleichen Weise aus dem Tetramethyläther dargestellt wie das Tetra- aus dem Trimethylbrasilin. Der Körper ist schwer löslich in Alkohol und scheidet sich daraus in Form schöner, compacter, plattenförmiger Krystalle aus. Der Schmelzpunkt wurde constant bei 144—147° gefunden.

I. 0·2115 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5262 *g* Kohlensäure und 0·1326 *g* Wasser.
II. 0·1806 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5618 *g* Jodsilber.
III. 0·1877 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5824 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen;

	Gefunden			Berechnet für $C_{16}H_9O_6(CH_3)_5$
	I	II	III	
C	67·85	—	—	67·74
H	6·96	—	—	6·45
CH_3O	—	41·02	40·89	41·66

Das Studium der Alkylderivate des Hämatoxylins und des Brasilins wird, wie ich es schon heute voraussagen kann, für die Aufklärung der Constitution dieser Körper von grosser Bedeutung sein. Die Methyläther des Hämatoxylins lassen sich nämlich mit alkoholischem Kali im Rohre zersetzen, in demselben Sinne, wie ich es oben bereits bei den Methylbrasilinen erwähnt habe. Allein abgesehen davon liefern die Methylderivate des Hämatoxylins auch bei verschiedenen anderen Reactionen Zersetzungsproducte, deren Studium wichtige Aufschlüsse über die Natur des Hämatoxylins verspricht. Anderseits wird sich dieses Studium aus verschiedenen Gründen ziemlich schwierig gestalten, und ich muss mir daher vorbehalten, in nächster Zeit auf diesen Gegenstand noch oft zurückzukommen.

Die bisherigen Resultate bei der Methylirung des Brasilins und Hämatoxylins gaben aber schon an und für sich ganz bestimmte und werthvolle Anzeigen darüber, mit welchen Körperclassen die beiden Substanzen in Relation zu setzen sind. Die Ergebnisse der Methylirung zeigen nämlich, dass für's

Digitized by Google

erste beide Körper sich absolut gleich verhalten, wodurch das bisher schon angenommene Verhältniss beider Stoffe zu einander an Wahrscheinlichkeit gewinnt. Weiterhin sehen wir bei den Alkylderivaten Erscheinungen zu Tage treten, die bisher nur bei ganz bestimmten Körpern beobachtet werden konnten, welche immer zum Xanthon in naher Beziehung standen. Die Thatsache, dass nicht alle Hydroxylgruppen sich beim Alkyliren gleich verhalten und dass einzelne bis jetzt gar nicht oder nur sehr schwer mit Jodalkyl reagiren, habe ich zuerst bei den Quercetinderivaten nachweisen können. Mit Rücksicht auf gewisse Analogien habe ich dann das Euxanthon studirt und konnte constatiren, dass auch hier diese Verhältnisse statthaben. Die Analogie zwischen den Quercetin- und Xanthonderivaten musste ich aber damals aus anderen Gründen wieder aufgeben. Seither hat v. Kostanecki[1] diese Erscheinung bei anderen Xanthonderivaten beobachtet und hat ermittelt, dass diese Eigenschaft der in der Orthostellung befindlichen Hydroxylgruppe zukommt. Ausserdem sind durch seine Studien über die Xanthonderivate[2] die für mich massgebend gewesenen Gründe gegen die Analogie bis zu einem gewissen Grade geschwunden, so dass er jetzt nicht ganz mit Unrecht neuerdings auf das analoge Verhalten der Xanthon- und Quercetinderivate hinweist. Unabhängig davon, wie sich die Sache wird in Zukunft definitiv entscheiden lassen, kann man schon heute sagen, dass diese interessante Reaction bisher nur bei Körpern beobachtet wurde, welche entweder Xanthonderivate sind oder zu denselben in sehr naher Beziehung stehen. Mit welchem Grade der Wahrscheinlichkeit man von dieser Reaction aus einen Schluss auf eine analoge Constitution ziehen darf, erhellt noch aus folgender Thatsache. Ich habe seinerzeit darauf hingewiesen,[3] dass in der classischen Arbeit von Baeyer[4] über das Fluorescein Anzeichen dafür zu finden sind, dass sich das Fluorescein und Eosin in Bezug auf eine Hydroxylgruppe genau

[1] Berl. Ber. XXVI, S. 71.

[2] Gentisin. Monatshefte für Chemie, 1891, S. 205 und 318; 1892, Januar-Heft, Chrysin. Berl. Ber. XXVI, S. 2902.

[3] Monatshefte für Chemie 1891, S. 161.

[4] Ann. Chem. Pharm., Bd. 183, S. 16.

Digitized by Google

so verhalten, wie die Körper der Xanthongruppe. Auch dieses analoge Verhalten findet jetzt in einer analogen Constitution seinen Ausdruck, da ja seitdem R. Meyer[1] in einer Reihe von Untersuchungen gezeigt hat, dass das Fluoran, die Muttersubstanz des Fluoresceïns, ein dem Xanthon ganz analog zusammengesetzter Körper ist.

Mit voller Berücksichtigung aller etwa auftretenden Verschiedenheiten wird man jedenfalls in Zukunft beim Studium des Brasilins und Hämatoxylins den Umstand stets im Auge behalten müssen, dass man es hier wahrscheinlich mit Körpern zu thun hat, die dem Xanthon oder Fluoran ähnlich constituirt sind.

---

[1] Berl. Ber., Bd. XXIV, S. 1412 und 2600; Bd. XXV, S. 1385 und 2118.

Digitized by Google

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIII. BAND. III. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

VII. SITZUNG VOM 1. MÄRZ 1894.

Der Secretär legt das erschienene Heft I (Jänner 1894) des 15. Bandes der Monatshefte für Chemie, ferner das Register zum 14. Bande (Jahrgang 1893) dieser Monatshefte vor.

Das w. M. Herr Prof. L. Pfaundler übersendet eine Arbeit aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Graz von Prof. Dr. I. Klemenčič: »Über die Magnetisirung von Eisen- und Nickeldraht durch schnelle elektrische Schwingungen«.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. A. Weiss in Prag übersendet eine Arbeit von Dr. A. Nestler, Assistenten am pflanzenphysiologischen Institute der k. k. deutschen Universität daselbst, unter dem Titel: »Über Ringfasciation«.

Das c. M. Herr Director Th. Fuchs übersendet eine Abhandlung: »Über von der österreichischen Tiefsee-Expedition S. M. Schiffes „Pola" in bedeutenden Tiefen gedredschte *Cylindrites*-ähnliche Körper und deren Verwandtschaft mit *Gyrolithes*«.

Das w. M. Herr Hofrath Director F. Steindachner überreicht eine Abhandlung des Herrn Friedrich Siebenrock, Assistenten am k. k. naturhistorischen Hofmuseum in Wien, betitelt: »Das Skelet der *Lacerta Simonyi* Steind. und der Lacertidenfamilie überhaupt«.

Das w. M. Prof. H. Weidel überreicht eine im I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien von Herrn Hans Meyer ausgeführte Untersuchung: »Über einige Derivate

Digitized by Google

der Picolinsäure und die Überführung derselben in α-Amidopyridin«.

Das w. M. Herr Prof. A. Schrauf überreicht eine in seinem Institute ausgeführte Arbeit des Herrn Adolf Stengel über die Krystallformen einiger neuen organischen Verbindungen, und zwar von Picolinsäureamid; Jodäthylpicolinsäureäthylester; Äthylpyridinchloridchloroplatinat; Amidopyridinchloroplatinat; Mesoweinsäurenitril; Bromlacton, Dibromid, Amid und Baryumsalz der Oxypropilidenbuttersäure.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Statistischer Bericht über die volkswirthschaftlichen Zustände des Erzherzogthums Österreich unter der Enns im Jahre 1890, erstattet an das k. k. Handelsministerium von der Handels- und Gewerbekammer in Wien. I. Bd. Gewerbestatistik. Wien, 1893.

Digitized by Google

VIII. SITZUNG VOM 8. MÄRZ 1894.

Der Secretär legt das erschienene Heft IX und X (November und December 1893) des 102. Bandes der Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte vor.

Das c. M. Herr Prof. Skraup in Graz übersendet zwei im chemischen Institute der k. k. Universität in Graz ausgeführte Untersuchungen:

1. »Über propionylirte Schleimsäureester«, von P. Fortner und Zd. H. Skraup.
2. »Über die Umwandlung der Citraconsäure in Mesaconsäure«, von Dr. R. Franz.

Das w. M. Herr Prof. Sigm. Exner überreicht eine von Dr. J. Weidenfeld im physiologischen Institute der Wiener Universität ausgeführte Untersuchung, die den Titel trägt: »Versuche über die respiratorische Function der Intercostalmuskeln. II. Abhandlung. Sind die Intercostalmuskeln bei der Athmung thätig?«

Herr Dr. Gustav Jäger, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung: »Über die innere Reibung der Lösungen«.

Digitized by Google

Über die Umwandlung der Citraconsäure in Mesaconsäure

von

Dr. **Rudolf Franz.**

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

Skraup hat durch das Studium der Umwandlung der Maleïnsäure in Fumarsäure[1] nachgewiesen, dass die Wislicenus'sche Erklärung für die Bildung stereochemischer Isomerien in einer nicht unbeträchtlichen Zahl von Fällen auszuschliessen sei, dass man vielmehr bei verschiedenen Reactionen genöthigt ist, eine katalytische Wirkung nebenher verlaufender Processe anzunehmen. Es war demnach nicht uninteressant, zu untersuchen, ob die homologe Citraconsäure (wie schon Skraup in der erwähnten Abhandlung als zweifellos hinstellt) ein gleiches oder ähnliches Verhalten bei verschiedenen Reactionen zeigt. Ich habe es nun unternommen, auf Veranlassung meines verehrten Lehrers, Prof. Dr. Zd. H. Skraup, diese Untersuchungen vorzunehmen.

Den umlagernden Einfluss von Alkalien auf die Citraconsäure hat bereits Delisle[2] studirt und gefunden, dass sie bis zu 70% in Mesaconsäure übergeführt werden kann. Ich habe mich daher auf die Untersuchung der Einwirkung des Wassers, verschiedener Säuren, auf die Zerlegung von Salzen der Citraconsäure, endlich auf die gleichzeitige Einwirkung von SH_2 und SO_2 beschränkt.

---

[1] Monatshefte, 1891, 107.

[2] Liebig's Ann., 269, 77.

Digitized by Google

Die zu meinen Versuchen nothwendige Citraconsäure stellte ich mir nach den Angaben Fittig's[1] dar. Den Siedepunkt des Citraconsäureanhydrids beobachtete ich unter 15 *mm* Druck bei 99—100°; die aus demselben dargestellte Citraconsäure schmolz bei 80°.

Itaconsäure[2] hatte sich aus dem rohen Citraconsäureanhydrid beim Stehen in erheblichen Mengen abgeschieden. Wiederholt aus Wasser umkrystallisirt, verflüssigte sie sich bei 161°.

Mesaconsäure erhielt ich nach den durch Fittig modificirten Angaben Gottlieb's[3] durch Einwirkung von Salpetersäure auf eine Citraconsäurelösung nach einmaligem Umkrystallisiren im reinen Zustande als weisses, fein krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkte 202°.

Versuche zur quantitativen Trennung der Säuren von einander.

Nachdem die Citracon-, Itacon- und Mesaconsäure keine so günstigen Löslichkeitsverhältnisse in Wasser aufweisen, wie sie Skraup bei seiner Arbeit über die Umwandlung der Maleïnsäure in Fumarsäure vorgefunden hat und welche es ermöglichten, die Maleïnsäure von der Fumarsäure scharf zu trennen, musste ich, um die Arbeit auch quantitativ zu verfolgen, eine andere Trennungsmethode suchen.

Da in den Lehrbüchern angegeben ist, dass Citraconsäure zum Unterschiede von ihren Isomeren mit Wasserdampf leicht flüchtig ist, schien die Destillation mit Wasserdämpfen eine Trennung zu ermöglichen. Um dies genauer festzustellen, habe ich die Destillationen der Citracon-, Itacon- und Mesaconsäure im Dampfstrome quantitativ verfolgt. Diese wurden in einem Fractionirkolben derart vorgenommen, dass ein continuirlicher Strom von Wasserdampf auf den Boden des Destillations-

---

[1] Liebig's Ann., 188, 64, 71 u. d. f.

[2] Itaconsäure stellte ich mir dar, weil bei dem einen oder anderen Übergang von Citraconsäure in Mesaconsäure sich möglicherweise Itaconsäure hätte bilden können und ich zur Erkennung derselben zum Vergleiche reine Itaconsäure benöthigt hätte.

[3] Liebig's Ann., 188, 73.

Digitized by Google

kolbens, welcher die Säurelösung enthielt, eingeleitet wurde. Durch Erhitzen mit einer kleinen Flamme wurde die Flüssigkeit im Destillirkolben auf demselben Volum erhalten.

Von 0·6 *g* Mesaconsäure, auf 60 *cm*³ Wasser gelöst, wurden im ganzen fünf Fractionen zu je 200 *cm*³ aufgefangen und diese ergaben, mit $^1/_{10}$ NaOH titrirt, folgende Zahlen:

1. Fraction. 200 *cm*³ erforderten 0·6 *cm*³ $^1/_{10}$ NaOH entsprechend ..... 0·0039 *g* Mesaconsäure.
2. Fraction. 200 *cm*³ erforderten 1·6 *cm*³ $^1/_{10}$ NaOH, entsprechend ..... 0·0104 *g* Mesaconsäure.
3. Fraction. 200 *cm*³ erforderten 0·4 *cm*³ $^1/_{10}$ NaOH, entsprechend ..... 0·0026 *g* Mesaconsäure.
4. Fraction. 200 *cm*³ erforderten 1·7 *cm*³ $^1/_{10}$ NaOH, entsprechend ..... 0·0111 *g* Mesaconsäure.
5. Fraction. 200 *cm*³ erforderten 0·8 *cm*³ $^1/_{10}$ NaOH, entsprechend ..... 0·0052 *g* Mesaconsäure.

0·0332 *g* Mesaconsäure.

Ähnlich verlief ein Versuch, wobei 0·956 *g* Itaconsäure, in 100 *cm*³ gelöst, in gleicher Weise der Destillation unterworfen wurde. Hiebei wurden bei fünf Fractionen nachstehende Zahlen erhalten:

1. Fraction. 200 *cm*³ erforderten 1·5 *cm*³ $^1/_{10}$ NaOH, entsprechend ..... 0·0098 *g* Itaconsäure.
2. Fraction. 200 *cm*³ erforderten 1·7 *cm*³ $^1/_{10}$ NaOH, entsprechend ..... 0·0111 *g* Itaconsäure.
3. Fraction. 200 *cm*³ erforderten 0·8 *cm*³ $^1/_{10}$ NaOH, entsprechend ..... 0·0052 *g* Itaconsäure.
4. Fraction. 200 *cm*³ erforderten 1·5 *cm*³ $^1/_{10}$ NaOH, entsprechend ..... 0·0098 *g* Itaconsäure.
5. Fraction. 200 *cm*³ erforderten 1·7 *cm*³ $^1/_{10}$ NaOH, entsprechend ..... 0·0111 *g* Itaconsäure.

0·0470 *g* Itaconsäure.

Eine mit demselben Gewichte (0·956 *g*) Citraconsäure unter ganz gleichen Bedingungen vorgenommene Destillation ergab folgende Resultate:

Digitized by Google

1. Fraction. 100 cm^3 erforderten 6·4 cm^3 $^1/_{10}$ NaOH, entsprechend .....0·0416 *g* Citraconsäure.
2. Fraction. 100 cm^3 erforderten 7·1 cm^3 $^1/_{10}$ NaOH, entsprechend .....0·0462 *g* Citraconsäure.
   Fraction. 100 cm^3 erforderten 8·6 cm^3 $^1/_{10}$ NaOH, entsprechend .....0·0559 *g* Citraconsäure.
4. Fraction. 100 cm^3 erforderten 11·4 cm^3 $^1/_{10}$ NaOH, entsprechend .....0·0741 *g* Citraconsäure.
5. Fraction. 100 cm^3 erforderten 12·5 cm^3 $^1/_{10}$ NaOH, entsprechend .....0·0813 *g* Citraconsäure.
6. Fraction. 100 cm^3 erforderten 6·2 cm^3 $^1/_{10}$ NaOH, entsprechend .....0·0403 *g* Citraconsäure.
7. Fraction. 100 cm^3 erforderten 10·2 cm^3 $^1/_{10}$ NaOH, entsprechend .....0·0663 *g* Citraconsäure.
8. Fraction. 100 cm^3 erforderten 7·2 cm^3 $^1/_{10}$ NaOH, entsprechend .....0·0455 *g* Citraconsäure.
9. Fraction. 100 cm^3 erforderten 5·2 cm^3 $^1/_{10}$ NaOH, entsprechend .....0 0338 *g* Citraconsäure.
10. Fraction. 100 cm^3 erforderten 5·2 cm^3 $^1/_{10}$ NaOH, entsprechend .....0·0338 *g* Citraconsäure.

0·5188 *g* Citraconsäure.

Noch weitere acht Fractionen ergaben 0·0286, 0·0267, 0·0215, 0·0117, 0·0130, 0·0195, 0·0143, 0·0124 *g* Citraconsäure.

Durch diese Versuche hatte sich also ergeben, dass die Citraconsäure im Dampfstrome allerdings viel leichter flüchtig ist, aber vollständig nicht übergetrieben werden kann, und da überdies auch Itacon- und Mesaconsäure mit Wasserdampf übergehen, eine quantitative Trennung dieser Säuren von einander durch Destillation nicht ausführbar ist.

Dass Citraconsäure im Dampfstrome nicht vollständig überzuleiten ist, rührt offenbar davon her, dass sich die Säure durch das ausdauernde Erhitzen im Destillirkolben umwandelt. Dies lässt sich auch aus den immer kleiner werdenden Zahlen bei den späteren Fractionen ableiten.

Nun versuchte ich, ob die drei Säuren durch Ausschütteln ihrer wässerigen Lösung mit Äther getrennt werden können. Über die Löslichkeit der Itacon- und Mesaconsäure in Äther liegen beiläufige Angaben vor, nicht aber von der Citraconsäure.

Je 1 *g* der drei Säuren in 20 cm^3 Wasser gelöst, wurden mit 20 cm^3 Äther geschüttelt, dieser dann verdunstet und die Rück-

Digitized by Google

stände über Schwefelsäure getrocknet und gewogen. Aus der wässerigen Lösung der Citraconsäure waren auf diese Weise 0·0545 *g* Citraconsäure, aus der der Itaconsäure 0·2140 *g* Itaconsäure und aus jener der Mesaconsäure 0·5383 *g* Mesaconsäure in die ätherischen Auszüge übergegangen.

Es ergaben sich also bei diesen drei Säuren die entgegengesetzten Lösungsverhältnisse in Wasser und Äther. Die Citraconsäure ist die in Wasser leichtest, in Äther schwierigst lösliche, die Mesaconsäure die in Wasser schwierigst, in Äther aber leichtest lösliche der drei Säuren. Die Itaconsäure steht im Verhalten zu Wasser und Äther als Lösungsmittel zwischen Citracon- und Mesaconsäure, so zwar, dass die Itaconsäure ungefähr viermal leichter aus der wässerigen in die ätherische Lösung geht wie die Citraconsäure, Mesaconsäure hingegen beiläufig zweieinhalbmal leichter wie Itaconsäure. Nach aller Voraussicht hatte ich im Verfolge meiner Arbeit einzig oder meist mit der Trennung der Mesaconsäure von Citraconsäure zu thun; es wurde mir daher durch diese grosse Verschiedenheit im Verhalten der wässerigen Lösungen der beiden Säuren zu Äther ermöglicht, die Umwandlung der ersten Säure in die zweite quantitativ zu verfolgen. Auf Grund später mitzutheilender Versuche, welche ich den in meiner Arbeit vorgefundenen Umwandlungsverhältnissen anpasste, ergab sich, dass bei gleichzeitiger Anwesenheit von Citracon- und Mesaconsäure in wässeriger Lösung fast nur die letztere in Äther übergeht. Weiters wurde so verfahren, dass nach dem Wegdunsten des Äthers der Rückstand auf porösem Thon mit einer Spur Wasser zerrieben, hiedurch die leicht lösliche Citraconsäure entfernt wurde und die schwer lösliche Mesaconsäure als trockenes Pulver auf der Platte zurückblieb.

Dieses Verfahren will ich mit *A* bezeichnen.

Bei anderen Versuchen wurde der über Schwefelsäure im Vacuum getrocknete Rückstand des ätherischen Auszuges mit einer gesättigten wässerigen Lösung von Mesaconsäure, welche ich in der Folge einfach Mesaconwasser nennen will, übergossen. Das in genügender Menge zugefügte Mesaconwasser löst die Citracon- und die eventuell gebildete Itaconsäure auf. Die ungelöste Mesaconsäure wird auf einem Filterchen vor der

Digitized by Google

Pumpe gesammelt, dieses durch Abpressen und dann über Schwefelsäure getrocknet; wägbare Mengen werden auf der Wage, der Rest auf dem Filter nach Auskochen desselben mit Wasser massanalytisch bestimmt.

Ein Versuch, wobei ein Gemisch von je 0·50 *g* Citracon-, Itacon- und Mesaconsäure auf 40 *cm*³ Wasser gelöst wurden, ergab nach dem Ausschütteln mit dem gleichen Volum Äther (40 *cm*³) 0·5951 *g* trockene, in Äther lösliche Substanz; hievon war in Mesaconwasser unlöslich:

durch Wägung: 0·2014 *g*
durch Titration: 0·0186 *g*

zusammen: 0·2200 *g* Mesaconsäure,

d. i. also fast die Hälfte der in Anwendung gebrachten Mesaconsäure.

Ein ganz ähnlicher Versuch wurde mit Hinweglassung der Itaconsäure gemacht. Ein Gemisch von je 0·50 *g* Citracon- und Mesaconsäure wurde in 40 *cm*³ Wasser gelöst und damit weiter genau nach dem vorstehenden Versuche vorgegangen.

Der getrocknete Rückstand aus dem Äther wog 0·4870 *g* und lieferte nach der Behandlung mit Mesaconwasser 0·3718 *g*, d. i. 74·36% der angewandten Mesaconsäure.

Wie es sich im Verlaufe der Arbeit herausstellte, ist das percentuelle Ergebniss der Umwandlung von Citraconsäure in Mesaconsäure ein weit geringeres, wie es Skraup früher bei vielen gleichen Versuchen mit Maleïn- und Fumarsäure gefunden hat. Ich musste desshalb auch untersuchen, ob bei einer geringen Menge Mesaconsäure neben viel Citraconsäure die oben angewandte Trennung durchführbar ist. Hiezu benützte ich die Lösung eines Gemisches von Citraconsäure mit:

a) 5% und
b) 10% Mesaconsäure.

a) Auf 10 *cm*³ Wasser werden 0·025 *g* Mesaconsäure und 0·50 *g* Citraconsäure gelöst und mit dem gleichen Volum Äther ausgeschüttelt. Es ergaben sich bei Behandlung des Rückstandes aus dem Äther mit 5 *cm*³ Mesaconwasser nur 28·9% der angewandten Mesaconsäure.

Digitized by Google

Anderen im Verlaufe meiner Arbeit eingehaltenen Verhältnissen Rechnung tragend, wurde

b) ein Versuch mit wieder 0·50 *g* Citraconsäure, aber diesmal mit dem doppelten Gewichte Mesaconsäure wie vorher (0·05 *g*) in ganz gleicher Weise durchgeführt. Ich bestimmte hiebei 0·0371 *g*, d. s. 74·2% der in Anwendung gebrachten Mesaconsäure.

Dieses später öfter wiederkehrende Verfahren mit Anwendung gleicher Volumina von Säurenlösung und Äther werde ich einfach mit B_1 bezeichnen.

0·0750 *g* Mesaconsäure und 1·50 *g* Citraconsäure (also 5% Mesaconsäure) werden in 300 cm^3 Wasser gelöst und dreimal mit je 50 cm^3 Äther ausgeschüttelt, der Äther aus einem Erlenmeyer'schen Kölbchen abdestillirt, der Rückstand über Schwefelsäure getrocknet, mit 10 cm^3 Mesaconwasser versetzt und die Mesaconsäure bestimmt. Ich erhielt hiebei 54% der angewandten Mesaconsäure.

Auch dieses Trennungsverfahren mit den vorstehenden Volumsverhältnissen von Wasser und Äther wandte ich später öfter an, wesshalb ich es kurz mit B_2 bezeichne.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass sich die bei Reactionen aus Citraconsäure eventuell entstandene Mesaconsäure in einfacher Weise nicht scharf bestimmen lässt; doch ermöglicht dieses Trennungsverfahren immerhin eine Schätzung bei mehreren in sonst gleicher Weise ausgeführten Versuchen.

Bei meinen späteren Versuchen identificirte ich die durch Umlagerung entstandene Mesaconsäure ausser durch ihre geringe Löslichkeit in Wasser noch durch ihren Schmelzpunkt. Ausserdem führte ich in einem speciellen Falle, und zwar mit der bei Einwirkung von JH auf Citraconsäure erhaltenen Mesaconsäure eine Verbrennung durch, welche die folgenden mit den theoretischen gut übereinstimmenden Zahlen lieferte:

0·2777 *g* Substanz ergaben 0·4672 *g* CO_2 und 0·1138 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_4(CO_2H)_2$
C	45·88%	46·15%
H	4·55	4·61

Digitized by Google

Umwandlung von Citraconsäure durch Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohre.

Beim Erhitzen einer Citraconsäurelösung im geschlossenen Rohre auf 120° erfolgt eine theilweise Umwandlung derselben in Itaconsäure, bei 180—200° hingegen in Mesaconsäure. Es schien mir nicht ohne Interesse, zu beobachten, welche Reaction bei einer mittleren Temperatur von 150° eintritt.

Nach dreistündigem Erhitzen einer 22procentigen Citraconsäurelösung auf 150° war weder eine Änderung des Titres zu beobachten, noch in den Mutterlaugen der auskrystallisirten Itaconsäure durch fractionirtes Eindampfen, beziehlich Extrahiren mit Äther etwas Anderes als Itaconsäure nachzuweisen. Dass keine Änderung[1] des Titres eingetreten ist, beweist, dass keine Lactonbildung erfolgt ist, welche hätte stattfinden können, wenn eine Oxybrenzweinsäure intermediär entsteht und dann Wasser abspaltet.

Infolge dieser Beobachtung habe ich die Einwirkung von Wasser, welche bei Skraup's Arbeit so interessant verlief, nicht weiter verfolgt.

Einwirkung von H_2S.

Skraup hat die Einwirkung von H_2S sowohl auf einige maleïnsaure Salze, wie auch auf eine Lösung von Maleïnsäure in Wasser untersucht. In ähnlicher Weise studirte auch ich die Einwirkung von H_2S bei Zersetzung des citraconsauren Cu und Pb und jene auf reine Citraconsäurelösung.

Über das Kupfersalz der Citraconsäure habe ich ebenso wenig wie über jenes der Itaconsäure Angaben gefunden, wesshalb ich hier Einiges über Darstellung und Zusammensetzung einfüge.

Citraconsaures Kupfer habe ich mir auf drei Arten dargestellt, und zwar:

Das Salz fällt nach Zusatz von Kupferacetat sowohl aus der wässerigen Lösung der Säure als ihres Ammoniumsalzes

[1] Eine ganz geringe Verringerung des Titres rührte, wie ein Parallelversuch mit einem destillirtes Wasser enthaltenden Glasrohre zeigte, von der Zersetzung des Glases her.

Digitized by Google

aus; da es in heissem Wasser relativ leicht löslich, kann es auch durch Neutralisation einer Citraconsäurelösung mit Kupfercarbonat erhalten werden.

Die letztere Methode halte ich für die bequemste.

Die verdünnte heisse Lösung von Citraconsäure wurde unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit feuchtem Kupfercarbonat vermischt, bis die Kohlensäure-Entwicklung aufgehört hatte. Die nach dem Eindampfen des tiefdunkelblauen Filtrates erhaltenen Krystalle wurden vor der Pumpe gesammelt, gewaschen und bildeten so ein feines, blaues Krystallmehl. Die Mutterlauge wurde wieder eingedampft und lieferte eine weitere Ausbeute an Krystallen. Durch längere Zeit auf 102° erhitzt, verlieren sie so gut wie nichts an Gewicht.

1. 0·6016 *g* Substanz ergaben 0·2270 *g* CuO.
2. 0·3511 *g* Substanz ergaben 0·1326 *g* CuO.
3. 0·3030 *g* Substanz ergaben 0·3177 *g* CO_2 und 0·0785 *g* H_2O.
4. 0·3200 *g* Substanz ergaben 0·3367 *g* CO_2 und 0·0836 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_3H_4(COO)_2Cu+H_2O$
	1.	2.	3.	4.	
CuO.....	37·73%	37·77%	—	—	37·86%
C	—	—	28·60%	28·69%	28·71
H	—	—	2·75	2·90	2·88

Diese Zahlen stimmen daher auf citraconsaures Kupfer mit 1 Molekül Krystallwasser, welches aber offenbar erst bei höherer Temperatur als bei 102° flüchtig sein muss. Die hierüber angestellten Versuche ergaben, dass das Salz bei 150—160° das Krystallwasser noch nicht vollständig abgibt, sich aber schon tiefer zersetzt, wobei die blaue Farbe in eine bräunliche übergeht.

Itaconsaures Kupfer stellte ich mir aus einer verdünnten Itaconsäurelösung durch Neutralisation derselben mit Kupfercarbonat dar. Da es selbst in heissem Wasser ziemlich schwer löslich ist, wählte ich die Säurelösung sehr verdünnt.

a) Eine auf diese Weise mit einem ziemlich bedeutenden Überschuss an Kupfercarbonat erhaltene, schwach grün gefärbte

Digitized by Google

Lösung lieferte mir beim Eindampfen ein Salz von nachstehender Zusammensetzung:

0·5535 *g* lufttrockene Substanz verloren bei 105° 0·0962 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_4(COO)_2Cu+2H_2O$	Berechnet für $C_3H_4(COO)_2Cu+2\frac{1}{2}H_2O$
H_2O ...	17·36%	15·86%	19·05%

0·4552 *g* Trockensubstanz lieferten 0·1881 *g* CuO.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_4(COO)_2Cu$
CuO.... ...	41·32%	41·36%

b) Eine ähnlich dargestellte Menge zeigte eine dunkelgrüne Färbung und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0·8292 *g* lufttrockene Substanz ergaben bei 105° 0·1902 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_4(COO)_2Cu+3H_2O$
H_2O	22·94%	22·02%

0·6375 *g* Trockensubstanz lieferten 0·2589 *g* CuO.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_4(COO)_2Cu$
CuO.....	40·63%	41·36%

c) Eine noch verdünntere Itaconsäurelösung (ungefähr $^1/_{10}$ Procent) lieferte mit einem ganz geringen Überschuss an Kupfercarbonat eine blau gefärbte Lösung, welche beim Eindampfen viel früher wie *a)* und *b)* reichliche grüne Krystalle abschied, welche vor der Pumpe gesammelt, gewaschen und zwischen Filtrirpapier getrocknet, folgende Zahlen ergaben:

2·5728 *g* lufttrockene Substanz gaben 0·4050 *g* H_2O ab.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_4(COO)_2Cu+2H_2O$
H_2O	15·74%	15·86%

Digitized by Google

0·4734 *g* Trockensubstanz lieferten 0·1936 *g* CuO.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_4(COO)_2Cu$
CuO	40·9%	41·36%

Es scheint demnach, dass das itaconsaure Kupfer bald zwei, bald drei Moleküle Krystallwasser zu binden im Stande ist.

Das mesaconsaure Kupfer, ähnlich wie das Kupfersalz der Itaconsäure dargestellt, ist ein lazurblaues, krystallinisches Pulver. Aus mesaconsaurem Ammon und Kupferacetat bereitet, fällt es als ebenso gefärbter Krystallsand aus. Es ist selbst in heissem Wasser fast unlöslich, auch bei anhaltendem Kochen färbt sich das Wasser so gut wie nicht.

Die Kupfersalze der Citracon-, Itacon- und Mesaconsäure verhalten sich also gegen Wasser als Lösungsmittel ähnlich wie die Säuren selbst. Da Ähnliches auch von der Maleïnsäure und Fumarsäure, beziehungsweise deren Kupfersalzen gilt, ist die leichtere Löslichkeit des Kupfersalzes für die maleïnoide Form charakteristisch.

Um die Einwirkung von H_2S- auf citraconsaures Cu zu studiren, fällte ich aus einer Lösung desselben, welche mittelst Kupfercarbonat aus 1 *g* Citraconsäure dargestellt wurde, unter Erwärmen auf dem Wasserbade sämmtliches Cu als Sulfid durch Einleiten von H_2S. Die vom Niederschlage abgesaugte und durch Einengen und Filtriren von colloidalem Schwefelkupfer befreite Flüssigkeit wurde ganz eingedampft. Der Rückstand, auf der Thonplatte getrocknet, ergab etwas Mesaconsäure.

Nachdem durch diesen Vorversuch nachgewiesen war, dass bei der Verlegung von citraconsaurem Cu mittelst H_2S ein Theil der frei werdenden Säure sich in Mesaconsäure umlagert, wiederholte ich diesen Versuch mit der Abänderung, dass ich nach Fällung sämmtlichen Kupfers aus der Lösung (1·64 *g* Citraconsäure in 200 cm^3 Wasser) neuerdings einen bedeutenden Überschuss an Kupfercarbonat (5 *g*) eintrug, hierauf abermals sämmtliches Kupfer fällte und diesen Vorgang noch einmal wiederholte. Dies hatte den Zweck, die Menge Mesaconsäure zu vergrössern,

Digitized by Google

indem die wieder frei gewordene Citraconsäure wiederholt in das Kupfersalz übergeführt und dieses wieder zerlegt wurde. Die gebildete Mesaconsäure wurde dann nach *A* bestimmt und ergab 0·12 *g*, d. s. gegen 8% der in Anwendung gebrachten Citraconsäure. Der Schmelzpunkt lag bei 202°.

Dieser mit I. bezeichnete Versuch diente mir als Muster für mehrere unter denselben Gewichts- und Volumsverhältnissen und bei genauer Beobachtung ganz gleicher Bedingungen ausgeführte Versuche.

Gleichzeitig mit obigem Versuche wurde in eine gleich bereitete Citraconsäurelösung (1·64 *g* Säure in 200 cm^3 Wasser), jedoch ohne Zufügen von Kupfercarbonat unter vollständig gleichen Bedingungen wie bei I. H_2S eingeleitet. Diesmal resultirte nach dem Eindampfen keine Mesaconsäure, sondern etwas ölige Substanz, welche erst auf Zufügen eines Kryställchens Citraconsäure schwache Krystallbildung zeigte. Die Hauptmenge der Citraconsäure hatte sich während der auf dem Wasserbade vorgenommenen Operationen verflüchtigt. Der Rückstand, auf Thon getrocknet, ergab nur eine geringe Menge Itaconsäure.

In meinen späteren Versuchen über die umlagernde Einwirkung einiger anorganischer Säuren auf Citraconsäure habe ich den Nachweis erbracht, dass selbst ziemlich concentrirte Schwefelsäure und unter Druck im geschlossenen Rohre aus Citraconsäure Mesaconsäure nur spurenweise bildet.

Um aber die vorstehenden Versuche vollständig von dem Einwurfe frei zu machen, die bei den Operationen eventuell aus SH_2 gebildete Schwefelsäure könnte die Umlagerung bewirkt haben, wiederholte ich die Zerlegung von citraconsaurem Kupfer durch SH_2 in folgender Art:

1·50 *g* Citraconsäure, in 200 cm^3 luftfreien Wassers in einem Kolben gelöst, wurden mit einem geringen Überschuss von Kupfercarbonat (1·50 *g* statt der berechneten Menge von 1·27 *g*) versetzt und bis zur Beendigung der CO_2-Entwicklung im kochenden Wasser erwärmt. Der Apparat, dessen ich mich bei diesem Versuche und einer Reihe späterer bediente, bestand der Hauptsache nach aus einem in kochendes Wasser tauchenden Kolben, durch dessen Pfropfen zwei Röhren bis zu seinem Boden führten; ein drittes kurzes Röhrchen liess das überschüssig ein-

Digitized by Google

geleitete Gas entweichen. Die eine der beiden Röhren war durch eine Waschflasche mit dem SH_2-Apparate verbunden, durch die andere konnte reines CO_2 eingeleitet werden.

Nach hinlänglicher Einwirkung von SH_2 (es genügten jedesmal 10 Minuten zur Fällung des Kupfers und später des Bleies) wurde der SH_2 durch CO_2 verdrängt, bis das ausströmende Gas auf Bleiacetatpapier nicht mehr reagirte. Hierauf wurde abermals 1·50 *g* Kupfercarbonat eingetragen, gelöst und in gleicher Weise zersetzt. Die Zerlegung des immer neu gebildeten Salzes wurde im Ganzen fünfmal vorgenommen. Das Verdrängen des SH_2 bezweckte nicht nur die Bildung von SO_4H_2, sondern auch die sofortige Überführung der später eingetragenen Menge Kupfercarbonates in Sulfid zu verhindern, bevor sich jenes in der Säure gelöst hätte.

Das hievon erhaltene Filtrat wurde auf ein bestimmtes Volum (300 *cm*³) gebracht, nach B_2 weiter behandelt und die Mesaconsäure bestimmt.

Gefunden: durch Wägung 0·0437 *g*,
durch Titration 0·0098 *g*.

Mesaconsäure 0·0535 *g*, d. s. 3·57%.

Der Schmelzpunkt lag bei 202°.

Ebenso, wie dieser Versuch, sind ähnliche ausgeführt worden, welche noch beschrieben werden. Um Wiederholungen zu vermeiden, werde ich diese Operationen späterhin mit II. bezeichnen.

Dass bei diesem Versuche im Vergleiche zum ähnlich durchgeführten Versuche I weniger Mesaconsäure nachgewiesen werden konnte, mag darin seine Erklärung finden, dass bei II. nur die Hälfte des bei I. angewandten Kupfers gefällt wurde und die Bildung von colloidalem Schwefelkupfer bei II. nicht, bei I. hingegen reichlich bemerkt wurde; nach Skraup ist die Bildung der colloidalen Modification stets mit reichlicherer Umlagerung verbunden.

Ein Versuch, wobei 1·50 *g* Citraconsäure in 200 *cm*³ luftfreien Wassers gelöst und unter denselben Umständen und ebensolange H_2S, später CO_2 eingeleitet wie bei II. und nach B_2 zu Ende geführt, ergab keine Mesaconsäure.

Digitized by Google

In seiner mehrerwähnten Arbeit gibt Skraup an, dass in Salzen der Maleïnsäure, wenn sie einige Zeit bis zur theilweisen Zersetzung erhitzt werden, eine partielle Umwandlung der Maleïnsäure in Fumarsäure eintritt. Ähnliches vermuthete ich bei der Citraconsäure.

Der Versuch wurde in der Weise gemacht, dass ich das bei 102° getrocknete citraconsaure Kupfer längere Zeit auf 150° erhitzte, bis sich das Salz unter Bräunung zu zersetzen begann; ich beförderte hierauf noch durch 2^h bei 180° die Zersetzung.

Substanz bei 102° getrocknet: 2·9222 *g* Substanz nach dem Trocknen bei 150° und 180°: 1·9701 *g*.

Dieses stark gebräunte Pulver wurde nun mit einem geringen Überschusse an HCl zerlegt, die Lösung auf 50 cm^3 mit Wasser ergänzt, nachdem sie durch Filtriren von zersetzter organischer Substanz befreit worden war und mit demselben Quantum Äther (50 cm^3) ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb ein zäher Brei, welcher weder nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum, noch nach dem Versetzen mit Mesaconwasser eine Abscheidung von Mesaconsäure wahrnehmen liess; es war also keine Mesaconsäure gebildet worden.

Citraconsaures Blei. 1·64 *g* Citraconsäure wurden statt wie im Versuche I. mit Kupfercarbonat, mit Bleicarbonat im Überschusse (5 *g*) versetzt, unter Erwärmen gelöst, das Salz mit SH_2 zerlegt, dieser Vorgang genau wie dort zweimal wiederholt und der Versuch zu Ende geführt. Es ergaben sich 0·09 *g* Mesaconsäure, d. s. über 5%; beim gleich durchgeführten Versuche mit dem Kupfersalze erhielt ich 8%.

Analog zum Versuche II mit dem Kupfersalze versetzte ich 1·50 *g* Citraconsäure, in 200 cm^3 luftfreien Wasser gelöst, fünfmal nacheinander mit einem ganz geringen Überschusse von reinem, frisch bereiteten Bleicarbonat (3·30 *g* statt der berechneten 3·11 *g*) und verfuhr weiters sonst wie in II. Hiebei erhielt ich nach der Behandlung mit Mesaconwasser an Mesaconsäure:

durch Wägung: 0·0148 *g* (Schmelzpunkt 202°),
durch Titration: 0·0078 *g*,

zusammen: 0·0226 *g*, d. s. 1·51%,

Digitized by Google

also weniger als die Hälfte wie bei dem unter Beobachtung ganz gleicher Verhältnisse ausgeführten Versuche I. mit dem Kupfersalze.

Einwirkung von SO_2 auf Citraconsäurelösung.

1·50 *g* Citraconsäure in 200 cm^3 luftfreien Wasser gelöst, wurden durch $^3/_4{}^h$ unter Erwärmen im Wasserbade mit SO_2 behandelt und dieses hernach durch CO_2 verdrängt. Die weitere Behandlung nach B_2 ergab nicht die Spur Mesaconsäure.

Gleichzeitige Einwirkung von SH_2 und SO_2 auf Citraconsäurelösung.

Nachdem weder SH_2 noch SO_2 allein eine umlagernde Einwirkung auf Citraconsäure nachweisen liessen (auch Skraup hat bei der viel leichter umzulagernden Maleïnsäure fast keine Einwirkung gefunden), untersuchte ich den Einfluss der beiden Gase beim gleichzeitigen Einleiten.

1·50 *g* Citraconsäure wurden in 200 cm^3 ausgekochten Wassers gelöst und unter Anwendung des bei II. beschriebenen Apparates durch $^3/_4{}^h$ unter Erwärmen im siedenden Wasser SH_2 und SO_2 gleichzeitig eingeleitet. Der abgeschiedene S wurde auf einem Filter gesammelt, getrocknet und gewogen (3·020 *g*), um als Mass für die umgesetzte chemische Energie zu dienen. Das Filtrat wurde hierauf nach B_2 behandelt und massanalytisch 0·0075 *g*, d. s. 0·5% Mesaconsäure bestimmt.

Nicht anders verlief ein zweiter Versuch, bei welchem die gebildete Mesaconsäure quantitativ nicht näher bestimmt wurde.

Interessant war es zu untersuchen, ob Citraconsäure, in Wasser nach dem Einleiten von SH_2 und SO_2 eingetragen, auch eine Umlagerung erfährt. Hiezu wurden unter Erwärmen im Wasserbade in 200 cm^3 luftfreien Wasser durch $^3/_4{}^h$ SH_2 und SO_2 wie im vorstehenden Versuche eingeleitet, vom abgeschiedenen S (2·6727 *g*) filtrirt, das Filtrat auf 200 cm^3 ergänzt, mit 1·50 *g* Citraconsäure versetzt, abermals $^3/_4{}^h$ im siedenden Wasser erwärmt und schliesslich auf 300 cm^3 aufgefüllt. Der Versuch in gleicher Weise wie der vorhergehende (nach B_2) beendigt, lieferte keine Mesaconsäure. Es wirken also SH_2 und SO_2 nur direct und gleichzeitig auf Citraconsäure umlagernd.

Digitized by Google

Einwirkung von anorganischen Säuren auf Citraconsäure.

Der umlagernde Einfluss der Halogenwasserstoffsäuren auf Citraconsäure ist schon längere Zeit bekannt; über die Einwirkung der Schwefelsäure fand ich jedoch keine Angaben vor. Um die günstigsten Mengen- und Concentrationsverhältnisse der Säuren, deren Einwirkung ich untersuchen wollte, für meine Arbeit festzustellen, machte ich mit JH-Säure, welcher nach Skraup's Arbeit eine stark umlagernde Eigenschaft zukommt, einige Vorversuche.

Hiezu wurden je 2 cm^3 einer 25procentigen Citraconsäurelösung (also 0·50 g Säure) mit 1. $^1/_2$ cm^3, 2. 1 cm^3, 3. 2 cm^3, 4. 4 cm^3 und 5. 8 cm^3 concentrirter JH-Säure (sp. G. 1·7) im geschlossenen Rohre 1^h im kochenden Wasser erhitzt; 4. und 5. zeigten nach dem Erkalten reichliche Krystalle von Mesaconsäure, die anderen Röhren hingegen wiesen keine Krystallbildung auf. Es war daher ersichtlich, dass grössere Concentrationen anzuwenden seien.

1. Es wurden desshalb zunächst je 2 cm^3 einer 25procentigen Citraconsäurelösung mit je 8 cm^3 vierfach normalen Säuren in zugeschmolzenen Röhren 1^h in kochendem Wasser erhitzt, und zwar mit:

a) ClH, *b)* BrH, *c)* JH, *d)* H_2SO_4 und *e)* HNO_3.

Nur die Röhre *e)* zeigte nach dem Erkalten Krystallbildung und Gasblasen; sie öffnete sich unter starkem Drucke, alle anderen ohne jeden Druck. Das letztere gilt auch für alle folgenden Versuchsreihen. Die Inhalte der Röhren wurden mit dem gleichen Volum Äther (10 cm^3) ausgeschüttelt und nach B_1 verarbeitet.

a), b), c), d) ergaben nicht bestimmbare Mengen Mesaconsäure, *e)* hingegen einige Centigramme eines Körpers, welcher in seinem Schmelzpunkte und seinen sonstigen Eigenschaften mit dem schon länger bekannten und in der Literatur mehrfach erwähnten Eulyt[1] identisch sein dürfte.

---

[1] B. 25, 276; Jahresb. 1851, 406; 1872, 525; B. 1891, I. 1303; Centralbl. 1891, II. 457; 1892, I. 126.

Digitized by Google

2. Gleich beschickte Röhren, aber 4h erhitzt, lieferten:

a) 0·0046 *g* Mesaconsäure, d. s. 0·92%
b) 0·0020 » » 0·4
c) 0·0140 » » 2·8
d) 0·0013 » » 0·26
(Schmelzpunkt 202°).

e) der ätherische Auszug ergab diesmal eine geringere Ausbeute an jenem nicht genau bestimmten Körper. Ein zweiter ätherischer Auszug von *e)* lieferte, mit Mesaconwasser behandelt, spurenweise Mesaconsäure. (Nachgewiesen durch den Schmelzpunkt.)

3. Je 2 *cm*³ 25procentiger Citraconsäurelösung mit 8 *cm*³ $7^1/_2$-fach normalen Säuren 1h lang erhitzt, ergaben nur bei der JH-Säure wägbare Mengen an Mesaconsäure, und zwar 0·0289 *g*, d. i. 5·78%.

4. Gleich geschickte Röhren ergaben 4h erhitzt:

a) 0·0345 *g* Mesaconsäure, d. s. 6·9 %
b) 0·0286 » » 5·72
c) 0·1036 » » 20·72
d) 0·0013 » » 0·26
(Schmelzpunkt 202°).

5. Je 2 *cm*³ 25procentiger Citraconsäurelösung mit 12 *cm*³ $7^1/_2$-fach normalen Säuren 1h erhitzt:

a) 0·0059 *g* Mesaconsäure, d. s. 1·18%
b) 0·0033 » » 0·66
c) 0·0603 » » 12·06
d) 0·0026 » » 0·52
(Schmelzpunkt 202°).

6 Gleich beschickte Röhren, aber 4h erhitzt:

a) 0·0709 *g* Mesaconsäure, d. s. 14·18%
b) 0·0458 » » 9·16
c) 0·1782 » » 35·64
d) 0·0026 » » 0·52
(Schmelzpunkt 202°).

Wie sich aus den voranstehenden und in nachfolgender Tabelle übersichtlich zusammengestellten Zahlen ergibt, wirken die Säuren auch auf Citraconsäure ebenso umlagernd, wie es Skraup bereits angegeben hat, und zwar JH am stärksten, dann ClH, BrH und schliesslich H_2SO_4, welche fast keine Umlagerung bewirkte. Grössere Concentrationen, sowie grössere

Digitized by Google

Mengen begünstigen die Umwandlung. Am meisten beeinflusst wird die Quantität der gebildeten Mesaconsäure jedoch durch die Dauer der Erhitzung.

Tabelle.

Je 2 *cm*³ 25procentiger Citraconsäurelösung (0·50 *g*) liefern an Mesaconsäure:

	1ʰ erhitzt mit			4ʰ erhitzt mit		
Säure	8 *cm*³ 4-fach normaler	8 *cm*³ 7½-fach normaler	12 *cm*³ 7½-fach normaler	8 *cm*³ 4-fach normaler	8 *cm*³ 7½-fach normaler	12 *cm*³ 7½-fach normaler
HCl	nicht bestimmbar	nicht bestimmbar	0·0059 *g* (1 18%)	0·0046 *g* (0·92%)	0·0345 *g* (6·9%)	0·0709 *g* (14·18%)
HB	»	»	0·0033 *g* (0·66%)	0·0020 *g* (0·4%)	0 0286 *g* (5·72%)	0·0458 *g* (9·16%)
HJ	»	0·0289 *g* (5·78%)	0·0603 *g* (12·06%)	0·0140 *g* (2·8%)	0·1036 *g* (20·72%)	0·1782 *g* (35·64%)
H_2SO_4	»	nicht bestimmbar	0·0026 *g* (0·52%)	0·0013 *g* (0·26%)	0 0013 *g* (0·26%)	0·0026 *g* (0·52%)

Schlussbemerkung.

Wenn es leider auch nicht möglich war, infolge des Mangels einer scharfen Trennungsmethode der hier in Betracht kommenden Säuren, die einzelnen Umwandlungen genauer quantitativ zu verfolgen, so geht doch aus meinen Untersuchungen ohne Zweifel hervor, dass für die Umwandlung der Citracon- in Mesaconsäure dieselben Factoren massgebend sind wie bei jener der Maleïn- in Fumarsäure. Zur Erklärung der Thatsache, dass bei der Zerlegung von Salzen, dann bei Einwirkung von SO_2 und SH_2 gleichzeitig und von SO_4H_2 eine Umwandlung der Citraconsäure in Mesaconsäure beobachtet worden ist, kann wohl nicht von der Wislicenus'schen Hypothese intermediär entstehender Additionsproducte herbeigezogen werden, vielmehr ist diese Art von Umwandlungen einzig und allein durch die Annahme katalytischer Wirkungen

Digitized by Google

zu verstehen, wie schon Skraup näher in der vielfach citirten Abhandlung nachgewiesen hat.

Delisle hat in seiner eingangs erwähnten Untersuchung über die Umlagerungsfähigkeit von Alkalien auf Citraconsäure gefunden, dass die Homologen von Maleïnsäure und Fumarsäure in ihren maleïnoiden und fumaroiden Configurationen eine geringere Stabilität zeigen und daher die eine leichter in die andere übergeht. Dies trifft, wie meine Versuche erweisen, was die Umwandlung der Citraconsäure in Mesaconsäure durch Säuren betrifft, nicht zu. So hat Skraup bei der Einwirkung des vierfachen Volums vierfach normaler Säuren auf 15% Maleïnsäurelösung bei 1^h Erhitzen, und zwar von ClH bis 90%, von BrH bis 80% und von JH bis gegen 100% Fumarsäure nachgewiesen; bei ähnlichen Versuchen mit 25% Citraconsäurelösung erhielt ich unter ähnlichen Verhältnissen keine Umwandlung. Erst mit dem sechsfachen Volum $7^1/_2$-fach normaler Säuren bei 4^h Erhitzen erzielte ich bis 15, beziehungsweise 10 und 36% Mesaconsäure. Bei der Zerlegung von maleïnsaurem Kupfer und Blei durch H_2S erhielt Skraup bis 58, beziehungsweise 32% Fumarsäure, ich hingegen nur bis 8, beziehungsweise 6% Mesaconsäure. Beim gleichzeitigen Einleiten von SH_2 und SO_2 fand Skraup eine Umwandlung von über 40%; ich hingegen konnte bei ähnlicher Behandlung der Citraconsäure nur eine Umwandlung von 0·5% nachweisen.

Schliesslich erübrigt es mir noch, einer angenehmen Pflicht nachkommend, Herrn Prof. Dr. Zd. H. Skraup für die freundliche Mühewaltung sowohl bei der Wahl des Themas, als auch bei der Ausführung meiner Versuche den wärmsten Dank auch an dieser Stelle abzustatten.

Digitized by Google

Über propionylirte Schleimsäureester

von

P. Fortner und **Zd. H. Skraup.**

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität Graz.

Vor einigen Monaten hat der Eine von uns mitgetheilt, dass Schleimsäurediäthylester mit Acetylchlorid behandelt, je nach Umständen zwei verschiedene Verbindungen liefert, die beide nach Zusammensetzung, Moleculargewicht, infolge Bestimmung der Acetyle und ihrem sonstigen Verhalten als isomere Tetracetylschleimsäurediäthylester angesehen werden mussten.

Um über diese Verhältnisse genaueren Aufschluss zu erhalten, haben wir die Einwirkung von Propionylchlorid auf den Schleimsäurediäthylester untersucht. Diese hat nun ergeben, dass das genannte Agens bei der Einwirkung ohne Drucksteigerung den von uns erwarteten Tetrapropionylester, beim Erhitzen unter Druck aber wesentlich eine niedriger schmelzende und leichter lösliche Verbindung liefert, die sich als der Tripropionylester des Schleimsäuremonoäthylesterlactons herausgestellt hat.

Bei jeder Reaction sind dem Hauptproducte kleine Mengen des anderen Esters beigemischt, die in den schwerer, beziehungsweise leichter löslichen Fractionen auftreten.

Darstellung des Tetrapropionylesters.

10 *g* reiner Schleimsäurediäthylester wurde mit etwas mehr als der für den Eintritt von vier Propionylgruppen nothwendigen Menge Propionylchlorid (18 *g*) am Wasserbade unter Rückflusskühlung bis zum Sieden des Kolbeninhaltes erhitzt

Digitized by Google

Nach etwa zwei Stunden hatte die Chlorwasserstoffgasentwicklung bedeutend nachgelassen und das Reactionsgemenge war in vollkommen klare Lösung übergegangen. Nach 24stündigem Stehen in der Kälte war es zu einem dicken Krystallbrei erstarrt, der an der Pumpe abgesaugt und mit wenig absolutem Alkohol gewaschen wurde. Die Krystalle zeigten einen Schmelzpunkt von 112°, der nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol bis auf 118—120° stieg. Der Körper ist leicht löslich in Äther, Aceton, Benzol, Eisessig, wenig in kaltem, leichter in siedendem Alkohol, aus dem er beim Erkalten in schön ausgebildeten wasserklaren Krystallen ausfällt. Die im langen Bajonnettrohr ausgeführte Elementaranalyse liess den Tetrapropionylester erkennen.

0·2234 *g* Substanz lieferten 0·4403 *g* CO_2 und 0·1464 *g* H_2O, entsprechend 0·1201 *g* C und 0·0162 *g* H.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(COOC_2H_5)_2.(CHO\ C_3H_5O)_4$
C	53·75	53·87
H	7·27	6·93

Die Propionylbestimmung wurde nach zwei Methoden durchgeführt.

1. Titration mit KOH.

Der Ester wurde mit der zehnfachen Menge absoluten Alkohol übergossen, am Wasserbade unter Rückflusskühlung erwärmt und allmälig etwas mehr als die berechnete Menge Zehntel-Normalkalilauge zufliessen gelassen. Gleich nach dem ersten Tropfen trat Gelbfärbung des Kolbeninhaltes ein, die nach Zusatz der gesammten Menge Lauge in Braungelb überging. Nach $1^1/_2$stündigem Kochen wurde mit Zehntelsäure angesäuert und zurücktitrirt.

0·3431 *g* Ester verbrauchten 43·47 cm^3 Zehntel-Normallauge.

	Gefunden	Berechnet für 6 Mol. KOH
KOH..... ..	71·3%	68·6%

Digitized by Google

2. Wägung des Kaliumpropionats.

Der titrirte Kolbeninhalt wurde zur Trockene gebracht, viermal mit absolutem Alkohol extrahirt, der alkoholische Extract am Wasserbade verdunstet und bei 130° getrocknet und gewogen.

0·3413*g* Ester gaben 0·3290*g* $K.C_3H_5O_3$.

	Gefunden	Berechnet für 4 Propionyl
$K.C_3H_5O_3$...	96·3%	91·4%

Äthoxylbestimmung.

Die nach der Methode von Zeisel vorgenommene Äthoxylbestimmung ergab die unzweifelhafte Anwesenheit von zwei $C_2H_5.O$-Gruppen.

0·2110*g* Ester lieferten 0·1940*g* AgJ, entsprechend 0·0372*g* Äthoxyl.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für 2 (-O.C_2H_5)
$C_2H_5.O$-.....	17·6	18·3

Verseifung mit Alkalien.

3*g* des Tetrapropionylschleimsäurediäthylesters wurden in gelinder Wärme in circa 120 *cm*³ absolutem Alkohol gelöst, mit 39·6 *cm*³ einer alkoholischen Normalkalilauge (berechnet 36·6 *cm*³) versetzt, wobei sofort ein bräunlicher Niederschlag ausfiel, und 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde ein aliquoter Antheil des Reactionsgemisches mit Zehntel-Normalschwefelsäure zurücktitrirt. Es waren nur 35·8 *cm*³, nach weiterem 24stündigen Stehen 36·6 *cm*³ verbraucht. Nach dem Erwärmen am Rückflusskühler ballte sich das abgeschiedene Pulver unter gleichzeitiger Bräunung zusammen. Nach dem Erkalten wurde die alkoholische Lösung von der Ausscheidung durch Filtration getrennt. Sie enthielt nur propionsaures Kali.

Der Filterinhalt wurde mit Wasser aufgenommen, stark eingeengt und mit 30%igem Alkohol vermischt. Es schied sich

Digitized by Google

nur eine geringe Menge schleimsaures Kali aus, das abgesaugt und gewogen wurde; es waren 0·0849 *g*, etwa 3% der Theorie. Das Filtrat wurde wiederum zur Trockene gebracht und, da es keinen in Wasser unlöslichen Rückstand hinterliess, mit Wasser aufgenommen und mit Bleiacetat gefällt. Das Filtrat vom Bleiniederschlag enthielt nur Blei- und Kaliumacetat. Das ausgefällte Bleisalz wurde in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und dann filtrirt. Das braungefärbte Filtrat wurde mit Kalkmilch genau neutralisirt und der gelbliche Niederschlag abgesaugt. Das Filtrat davon setzte auf Zusatz von Alkohol wieder ein Kalksalz ab, das gleichfalls filtrirt wurde. Das letzte Filtrat endlich wurde zur Trockene gebracht und setzte beim Einengen nur ganz geringe Mengen von Kalksalz ab.

Alle drei Kalksalze waren in Salzsäure spielend leicht löslich und nur das erste und das dritte schieden beim Einengen höchst minimale Mengen einer krystallisirten Säure aus, die wahrscheinlich Scheimsäure ist.

Nach diesen Beobachtungen liefert das Tetrapropionat des Schleimsäurediäthylesters mit Alkalien verseift, ebenso wie das α-Tetracetat nur kleine Mengen Schleimsäure.

Die Verseifung mit Salzsäure haben wir nicht untersucht, da das Lactonesterpropionat mit Salzsäure erhitzt glatt Schleimsäure liefert und desshalb ein analoger Verlauf auch beim Tetrapropionat anzunehmen ist.

Darstellung des Tripropionyllactonesters.

5 *g* des Schleimsäurediäthylesters wurden mit 9 *g* Propionylchlorid vier Stunden hindurch einer Temperatur von 100° C. im zugeschmolzenen Rohre ausgesetzt. Beim Öffnen zeigte das Rohr, dessen Inhalt vollkommen klar gelöst war, nur mässigen Druck. Nach 24stündigem Stehen wurde der Rohrinhalt entleert und im Vacuum das überschüssige Propionylchlorid abdestillirt. Das äusserst dickflüssige Reactionsproduct wurde oftmals mit leichtem Petroläther (300 cm^3, Fractionen bis 60°) ausgekocht, die Petrolätherlösungen nach dem Erkalten abgegossen und zur Krystallisation ins Vacuum über Schwefelsäure und Paraffin gestellt. Wurde die warme Lösung abge-

Digitized by Google

gossen, so fiel das Reactionsproduct beim Erkalten und Abdunsten des Lösungsmittels theilweise wieder ölig aus; im anderen Falle krystallisirte dasselbe in schönen, durchsichtigen, prismatischen Individuen. Die erste der auf diese Weise erhaltenen Fractionen enthielt der Hauptmenge nach den schon oben beschriebenen Tetrapropionylester, die übrigen einen Körper vom Schmelzpunkte 56—58°. Der Körper wurde behufs Reinigung in absolutem Äther, der ihn leicht und reichlich aufnimmt, gelöst und mit Petroläther vermischt bis eine leichte Trübung entstand; in der Kälte fielen dann gut ausgebildete Krystalle aus, deren Schmelzpunkt bis 59° stieg.

Elementaranalysen.

1. 0·2326 *g* Ester gaben 0·4500 *g* CO_2 und 0·1375 *g* H_2O, entsprechend 0·1227 *g* C und 0·0152 *g* H.
2. 0·2121 *g* Ester gaben 0·4067 *g* CO_2 und 0·1217 *g* H_2O, entsprechend 0·1109 *g* C und 0·0135 *g* H.
3. 0·2133 *g* Ester gaben 0·4112 *g* CO_2 und 0·1176 *g* H_2O, entsprechend 0·1121 *g* C und 0·0131 *g* H.
4. 0·1181 *g* Ester gaben 0·2293 *g* CO_2 und 0·0662 *g* H_2O, entsprechend 0·0625 *g* C und 0·0073 *g* H.
5. 0·1220 *g* Ester gaben 0·2368 *g* CO_2 und 0·0707 *g* H_2O, entsprechend 0·0645 *g* C und 0·0078 *g* H.

In 100 Theilen:

	Gefunden				
	1	2	3	4	5
C	52·76	52·55	52·76	52·95	52·90
H	6·56	6·40	6·12	6·23	6·44

	Berechnet für	
	Tetraester	Lactonester
C	53·87	52·58
H	6·93	6·91

Die Elementaranalysen sind mit Kupferoxyd oder Bleichromat im offenen und geschlossenen Rohre ausgeführt worden. Sie zeigen, dass die Verbindung in ihrer Zusammensetzung von der des Tetrapropionates abweicht.

Die Propionylbestimmung wurde nach drei Methoden durchgeführt:

Digitized by Google

1. Titration mit KOH. Dieselbe geschah genau so wie beim Tetraester und lieferte folgende Zahlen.

0·3253 *g* Ester verbrauchten 39·72 *cm*³ Zehntel-Normalkalilauge.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für 4 Propion.	Berechnet für 3 Prop. (Lactonester)
KOH.....	68·9	68·6	72·1

2. Wägung des Kaliumpropionats. Die titrirte Lösung des Esters wurde wiederholt eingedampft und mit absolutem Alkohol erschöpft, ebenso die alkoholischen Auszüge. Der endlich verbleibende Rückstand, der sich in Alkohol vollständig löste, wurde bei 130° getrocknet.

0·3253 *g* Ester gaben 0·2783 *g* $K.C_3H_5O_2$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für 4 Propion.	Berechnet für 3 Prop. (Lactonester)
$K.C_3H_5O_2$...	85·5	90·3	86·5

3. Verseifung mit alkoholischer Kalilauge und Titration der flüchtigen Säure. Der Ester wurde mit einem Überschuss von alkoholischer Kalilauge im zugeschmolzenen Rohre durch zwei Stunden am kochenden Wasserbade erhitzt; die abgespaltene Propionsäure wurde hierauf nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure im Dampfstrome abgetrieben und mit Zehntellauge titrirt.

0·4408 *g* Ester verbrauchten 33·5 *cm*³ Zehntel-Normallauge, entsprechend 0·2479 *g* Propionsäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für 4 Propion.	Berechnet für 3 Prop. (Lactonester)
$C_3H_6O_2$	56·2	60·4	57·2

Verseifung mit concentrirter Salzsäure.

Der Ester wurde in Alkohol gelöst und unter Zusatz der vierfachen Menge concentrirter Salzsäure durch zwei Stunden

Digitized by Google

am Rückflusskühler erhitzt. Die nach dem Abdampfen des Kolbeninhaltes zurückgebliebene Schleimsäure war in deutlichen Krystallen abgeschieden und nur schwach gefärbt. Sie wurde bei 150° getrocknet und gewogen.

0·3406 *g* Ester gaben 0·1855 *g* Schleimsäure.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für 4 Propion	Berechnet für 3 Prop. (Lactonester)
$C_6H_{10}O_8$	54·4	42 8	54·1

Diese 0·1855 *g* Schleimsäure verbrauchten 18·32 *cm*³ Zehntel-Normallauge, entsprechend 0·2619 *g* schleimsaures Kali.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für 4 Propion	Berechnet für 3 Prop. (Lactonester)
$K_2.C_6H_8O_8$ ..	76·8	58·3	73·7

Die Constitution der Substanz als trisubstituirter Lactonsäureester wird durch die ausgeführte Äthoxylbestimmung ausser allen Zweifel gesetzt, denn es liess sich mit Bestimmtheit bloss eine Äthoxylgruppe nachweisen.

0·2351 *g* Ester gaben 0·1381 *g* AgJ, entsprechend 0·0265 *g* $-C_2H_5.O$.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für 3 Prop. (Lactonester)
$-O.C_2H_5$ ...	11·3	11·6

Nachdem sich herausgestellt hatte, dass Schleimsäurediäthylester mit Propionylchlorid bei mässiger Einwirkung zwar das Tetrapropionat als Hauptproduct liefert, aber bei energischer Behandlung mit Propionylchlorid lactonisirt wird und in das Tripropionat des Schleimsäureäthylesterlactons übergeht, schien es nothwendig, die Beobachtungen, die der Eine von uns bei der Acetylirung gemacht hatte, zu wiederholen. Denn die Differenzen zwischen den analytischen Daten, die sich für das Tetracetat des Schleimsäureäthers und eines Triacetat des Schleimsäuremonoäthylesterlactons berechnen,

Digitized by Google

sind sehr gering. Und es war desshalb nicht unmöglich, dass die als β-Ester beschriebene Verbindung, die infolge ihrer Zusammensetzung, ihres Moleculargewichtes und der bei der Verseifung gesammelten quantitativen und qualitativen Daten seinerzeit nicht anders als eine mit dem α-Ester (Tetracetat des Schleimsäurediäthylesters) isomere Verbindung aufgestellt werden konnte, auch eine durch Lactonisirung entstandene Verbindung sei.

Um hierüber sicheren Aufschluss zu erhalten, haben wir in beiden Acetylderivaten die Schleimsäure durch Kochen mit Salzsäure abgespalten und quantitativ bestimmt und ausserdem Äthoxylbestimmungen ausgeführt.

1·1311 *g* α-Ester gaben 0·5533 *g* Schleimsäure, die 52·5 *cm*³ Zehntel-Lauge verbrauchten, entsprechend 0·5512 *g* Schleimsäure.
0·2129 *g* Ester gaben 0·2197 *g* AgJ.

	Gefunden	Berechnet für $(CO_2C_2H_5)_2(CHO.C_2H_3O)_4$
Schleimsäure.	48·8%	48·3%
$C_2H_5.O-$...	19·78	20·73

Der vermeintliche β-Ester gab aber Zahlen, die mit der ursprünglich angenommenen Formel nicht, wohl aber mit der eines triacetylirten Lactonsäureesters stimmen.

1·1883 *g* gaben 0·6519 *g* Schleimsäure, die 63·8 *cm*³ Zehntel-Lauge brauchten, entsprechend 0·6539 *g* Schleimsäure.
0·2155 *g* gaben 0·1499 *g* AgJ.
0·2216 *g* gaben 0·1339 *g* AgJ.

	Gefunden	Berechnet für $(CO_2C_2H_5)_2(CHO.C_2H_3O)_4$	Berechnet für $(CO_2C_2H_5)(CHOC_2H_3O)_3CHCO_2$
Schleimsäure...	54·8%	48·3%	60·5%
Äthoxyl.....	13·3 · 11·6	20·73	13·0

Die seinerzeit mitgetheilten Daten für die Verseifung stimmen für die Lactonformel ebensogut, ja besser wie für die des Tetracetates.

Digitized by Google

Was die einigermassen auffallende Lactonbildung anbelangt, so geht aus den früher von dem Einen von uns mitgetheilten Beobachtungen sicher hervor, dass sie durch das Acetylchlorid nicht, sondern nur durch die bei der Reaction freigewordene Salzsäure bewirkt werden kann. Denn das Tetracetat wird beim Erhitzen mit Acetylchlorid gar nicht verändert. Ob das Salzsäuregas vorzugsweise den Schleimsäurediäthyläther lactonisirt oder erst sein Tetracetat, ist mit Sicherheit nicht zu entscheiden. Nachdem, wie der Eine von uns beobachtet hat, der vermeintliche β-Ester, d. i. der acetylirte Lactonsäureester, unter Umständen schon bei gemässigter Einwirkung von Acetylchlorid auf Schleimsäureester das Hauptproduct sein kann, dürfte es sich ganz allgemein empfehlen, zur Acetylirung in Fällen, bei welchen Lactonbildung möglich wäre, nicht Acetylchlorid zu nehmen, sondern sie mit Essigsäureanhydrid vorzunehmen, welches, wie in der früheren Mittheilungen beschrieben worden ist, das Tetracetat glatt liefert.

Digitized by Google

Über einige Derivate der Picolinsäure und die Überführung derselben in α-Amidopyridin

von

Hans Meyer.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Über die Ester der Pyridinmonocarbonsäuren ist, bis auf eine Notiz Laiblins,[1] der den Nicotinsäureäthylester aus dem Säurechloride mit Alkohol in einer für die Analyse nicht ausreichenden Menge erhalten hat, nichts bekannt.

Nach den gebräuchlichen Methoden sind dieselben überhaupt nicht darstellbar; denn durch die Einwirkung von Jodalkyl auf die Kalisalze der Säuren werden, wie Hantzsch[2] gezeigt hat, die den Estern isomeren sogenannten Betaïne gebildet. Was speciell die Picolinsäure anbelangt, so gelingt es auch nicht, ihr Säurechlorid durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid darzustellen, vielmehr führt diese Reaction zur Bildung von Chlorpicolinen.[3]

Endlich erhält man, wie ich mich überzeugt habe, durch Einleiten von trockener Salzsäure in die alkoholische Lösung der α-Pyridincarbonsäure, bloss salzsaure Picolinsäure vom Schmelzpunkte 210—212°, indem der vielleicht intermediär gebildete Ester von der Chlorwasserstoffsäure wieder verseift wird.

Man gelangt aber zu diesen Säureäthern, wenn man alkylschwefelsaures Kali auf die absolut-alkoholische Lösung des Kalisalzes der Pyridincarbonsäure einwirken lässt.

[1] Ann. Chem., 196, S. 129.

[2] Ber. 1886, S. 31.

[3] Seyfferth, J. pr. Ch., (2), 34, S. 241.

Digitized by Google

Es soll nun im Folgenden gleich der rationellste Modus der Darstellung, zunächst des Picolinsäureesters, angegeben werden, wie ich ihn, nach mannigfach variirten Versuchen, als den expeditivsten erprobt habe.

Einwirkung von äthylschwefelsaurem Kali auf das Kalisalz der Picolinsäure.

Gleiche Moleküle von bei 110° C. getrocknetem picolinsaurem Kali und trockenem äthylschwefelsaurem Kali wurden möglichst innig gemischt, mit absolutem Alkohol gut durchfeuchtet und in einem Muenke'schen Autoclaven 7—9 Stunden lang auf 150° erhitzt. Das Manometer zeigt bei dieser Temperatur einen Druck von 19—23 Atmosphären an. Der nach dem Erkalten restirende Druck von circa 3 Atmosphären ist bedingt durch Kohlensäure, welche infolge tiefer gehender Zersetzung eines Theiles der Picolinsäure auftritt. Dieselbe kann durch Barytwasser leicht als solche erkannt werden.

Nach dem Öffnen des Autoclaven zeigen sich an dessen Innenseite, sowie an der Aussenwand des benützten Glaskolbens vereinzelte Krystalle von picolinsaurem Kupfer.

Der Kolbeninhalt besitzt gelblich bis dunkelbräunliche Farbe. Die Masse wird mit trockenem Äther extrahirt, welcher nach dem Abdestilliren ein dünnflüssiges Öl von dunkler Farbe hinterlässt. Nach dem Trocknen desselben im Vacuum bei 100° bildet es ein intensiv acetamidartig riechendes Liquidum.

Dasselbe wird wiederholt mit Ligroin geschüttelt, wobei ein Theil *(A)* in Lösung geht, während eine dunkle zähflüssige Masse *(B)* zurückbleibt.

Verarbeitung von *A* (Äthylester der Picolinsäure).

Der durch Ligroin aufgenommene Antheil wird nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels wieder im Vacuum bei 100° getrocknet und hierauf unter vermindertem Drucke (etwa 50 *mm*) fractionirt. Dabei geht bis auf einen kleinen Rest fast alles zwischen 130—140° C. über.

Das so erhaltene Liquidum wird nun bei gewöhnlichem Drucke aus einer kleinen Retorte nochmals rasch destillirt. Die

Digitized by Google

gesammte Masse geht jetzt zwischen 237—240° C. (uncorr.) über und ist, wie die Analyse zeigt, vollkommen rein.

I. 0·2030 *g* Substanz gaben 0·4695 *g* Kohlensäure und 0·1125 *g* Wasser.
II. 0·2185 *g* Substanz gaben 0·5070 *g* Kohlensäure und 0·1190 *g* Wasser.
III. 0·2485 *g* Substanz gaben 0·5777 *g* Kohlensäure und 0·1337 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_9NO_2$	Gefunden		
		I	II	III
C	63·57	63·05	63·28	63·40
H	5·96	6·15	6·05	5·98

Es war nun nothwendig nachzuweisen, dass bei der beschriebenen Reaction wirklich das Alkyl an die Stelle des Kaliums eingetreten war und nicht etwa eine betaïnartige Substanz vorlag. Für diesen Austausch spricht schon die Destillirbarkeit der Substanz und die Thatsache, dass es leicht gelingt, dieselben in das Säureamid überzuführen.

Durch eine Äthoxylbestimmung, die nach Zeisel's Methode ausgeführt wurde, habe ich nachweisen können, dass die theoretische Menge Äthoxyl abgespalten wird, und hat sich in diesem Falle diese Methode als von ausserordentlicher Anwendbarkeit gezeigt.

Die Bestimmungen lieferten folgende Resultate:

I. 0·3116 *g* Substanz gaben 0·4570 *g* Jodsilber.[1]
II. 0·1958 *g* Substanz gaben 0·2890 *g* Jodsilber.
III. 0·1756 *g* Substanz gaben 0·2696 *g* Jodsilber.
IV. 0·2171 *g* Substanz gaben 0·3280 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden			
		I	II	III	IV
C_2H_5O	29·80	28·17	28·86	29·49	29·03

Der reine Picolinsäureäthylester ist, entgegen der Voraussage von Hantzsch,[2] mit Wasser sowie auch mit den gebräuch-

[1] Die Bestimmung wurde mit einer Partie Ester gemacht, bei dem die Reinigung mittelst Ligroin nicht vorgenommen worden war.

[2] Ber. 1886, S. 51.

Digitized by Google

lichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin, Aceton, Pyridin, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff in jedem Verhältnisse mischbar. Er bildet ein farbloses, an der Luft gelblich werdendes Öl, von schwachem, an Aldehydammoniak erinnernden Geruch und brennenden Geschmack. Der Siedepunkt liegt bei 240—241° C. (corr.). Auf —17° abgekühlt erstarrt er noch nicht. Wird er aber durch ein Gemisch von fester Kohlensäure und Äther auf circa —65° gebracht, so krystallisirt er vollständig zu farblosen, concentrisch gruppirten Krystallaggregaten und schmilzt erst wieder zwischen 0 und 2° C. Der Ester verwandelt sich, längere Zeit auf den Siedepunkt erhitzt, in eine schmierige schwarze Masse, die sich nicht mehr destilliren lässt und Pyridingeruch besitzt.

Er ist mit Wasserdämpfen flüchtig und lässt sich dem Destillat durch Äther wieder entziehen, indessen tritt dabei auch spurenweise Verseifung ein.

Feuchtes Silberoxyd verseift den Ester schon in der Kälte; ebenso wird er bei längerem Erhitzen mit Salzsäure unter Abspaltung von Alkohol in salzsaure Picolinsäure verwandelt, wie die Identification der Krystalle[1] zeigt und die nachfolgende Analyse beweist.

0·4400 *g* Substanz ergaben 0·402 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_5H_4NCOOH.HCl$	Gefunden
Cl.....	22·39	22·42

Auch kochendes Wasser vermag, wenn auch sehr langsam, den Ester zu verseifen.

Wird derselbe aber mit concentrirter Salzsäure im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur über Kalk abdunsten gelassen, so krystallisirt das zerfliessliche salzsaure Salz aus. Dasselbe gibt mit Platinchlorid ein in kaltem Wasser schwer, in Alkohol unlösliches Doppelsalz, welches rothgelbe Kryställchen darstellt,

[1] Für diese Untersuchung bin ich Herrn Hofrath V. v. Lang zu grossem Danke verpflichtet.

Digitized by Google

die bei 154° C. (uncorr.) unter Zersetzung schmelzen. Beim Kochen dieser Verbindung mit Wasser zersetzt sie sich unter Bildung des Chloroplatinates der Picolinsäure, das den Schmelzpunkt 215 bis 216° C. (unkorr.) besitzt. Daneben entsteht in ganz geringer Quantität ein hellgelbes Salz, das in Alkohol löslich ist, auf dessen nähere Untersuchung ich indess verzichten musste.

Die Analyse des aus Wasser umkrystallisirten Chloroplatinates des Picolinsäureäthylesters, welches im Vacuum getrocknet worden war, ergab die von der Theorie geforderten Zahlen.

I. 0·2033 *g* Substanz gaben 0·0560 *g* Platin.
II. 0·3107 *g* Substanz gaben 0·3767 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $2(C_5H_4NO_2C_2H_5+HCl)\ PtCl_4$	Gefunden
Pt.....	27·31	27·54
Cl.....	29·94	29·99

Die Ausbeute an Rohäther beträgt 70—85%, woraus sich etwa 60—70% chemisch reinen Esters gewinnen lassen.[1]

Jodäthyladditionsproduct des Picolinsäureäthylesters.

Dasselbe entsteht beim ein- bis zweistündigem Erhitzen des Esters mit überschüssigem Jodäthyl am Rückflusskühler bei 90° C. Nach dieser Zeit erstarrt das Reactionsproduct beim Erkalten zu einem dunkel gefärbten Krystallbrei, der abgepresst und zur weiteren Reinigung in Alkohol gelöst und mit Äther, in welchem die Verbindung unlöslich ist, wieder gefällt wird. Das Ausfallende wird nun nochmals unter Zusatz von Thierkohle aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält endlich citronengelbe Blättchen vom Schmelzpunkte 104—105° C. (uncorr.), die äusserst leicht in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in Benzol und Chloroform, unlöslich dagegen in Jodäthyl und Äther sind. Sehr häufig scheiden sich beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung grössere Krystalle der

[1] Beispielsweise wurden aus 77 *g* picolinsaurem Kali 43·8 *g* chemisch reinen Esters gewonnen, entsprechend 61·2%.

Digitized by Google

Verbindung aus, welche Herr A. Stengel im mineralogischen Institute des Herrn Prof. A. Schrauf einer krystallographischen Untersuchung unterzogen hat. Er theilt hierüber Folgendes mit:

»Krystallsystem rhombisch; Axenverhältniss: $a:b:c = 0{\cdot}7805:0{\cdot}7737:1$.

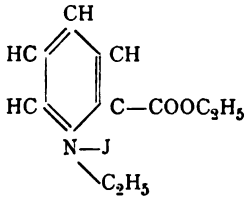
Die Substanz krystallisirt in kleinen sechsseitigen Säulen oder dünnen Tafeln mit den Flächen $0P$, ∞P, $^1/_2\bar{P}\infty$.

Die wichtigsten Winkelwerthe sind:

$$0P : {}^1/_2\bar{P}\infty = 147° 08'$$
$$\infty P : \infty_1 P = 89° 50'.$$

Die Structur der Krystalle ist sehr complicirt.«

Die Jodbestimmung der im Vacuum getrockneten Substanz ergab einen Werth, welcher mit dem aus der Formel



gerechneten vollkommen übereinstimmte.

0·2627 *g* Substanz gaben 0·2030 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
J.....	41·30	41·70

Wenn Zeisel's Äthoxylbestimmungsmethode zu richtigen Resultaten führt, so war zu erwarten, dass hier nur eine Äthylgruppe abgespalten werde. Thatsächlich hat sich gezeigt, dass die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure unter den von der Zeisel'schen Methode geforderten Bedingungen sich nur auf eine Äthylgruppe erstreckt, wie die folgende Bestimmung beweist:

0·2734 *g* Substanz gaben 0·2025 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C_2H_5O.....	14·67	14·23

Digitized by Google

Das Additionsproduct verwandelt sich, nach dem Hantzsch'schen Verfahren verseift, in das

Picolinsäureäthylbetaïn.

Zur Darstellung desselben wurde das Jodäthyladditionsproduct des Esters in Wasser gelöst und mit überschüssigem Silberoxyd geschüttelt. Das röthlich gefärbte Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff von den letzten Spuren Silbers befreit und unter Zusatz von Thierkohle bei circa 50—60° C. kurze Zeit geschüttelt. Das wasserhelle Filtrat wurde nun im Vacuum eingedampft und die concentrirte Lauge über Schwefelsäure krystallisiren gelassen. Das Betaïn schied sich in Form dicker Platten und langer Nadeln aus, die äusserst hygroskopisch sind. Sie wurden von der dicklichen Mutterlauge durch rasches Abpressen befreit und hierauf wiederholt aus Ätheralkohol umkrystallisirt.

Auf diese Art resultirten farblose, nun nicht mehr zerfliessliche Krystalle, die sehr leicht in Wasser, in Alkohol und Ätheralkohol etwas schwerer löslich sind. Äther und Ligroin nehmen die Verbindung nicht auf.

Das Betaïn schmilzt bei 54—55° C. Es besitzt intensiv süssen, hinterher etwas bitteren Geschmack. Beim längeren Stehen an der Luft färbt es sich schwach rosenroth. Mit Ferrosulfat gibt es keine Färbung. Die Analysen ergaben das zu erwartende Resultat.

I. 0·2655 *g* Substanz gaben 0·6185 *g* Kohlensäure.
II. 0·1960 *g* Substanz gaben 0·4556 *g* Kohlensäure und 0·1023 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_5H_4NCOOC_2H_5$	Gefunden I	Gefunden II
C	63·57	63·48	63·39
H	5·96	—	5·79

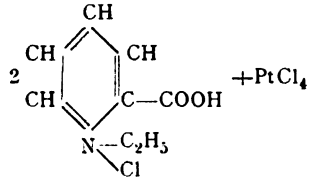
Nach den Erfahrungen beim Jodäthyladditionsproduct war es vorauszusehen, dass das Betaïn im Zeisel'schen Apparat kein Jodäthyl abspalten werde. Ein in dieser Richtung vorgenommener Versuch, der vollständig negativ ausfiel, erwies

Digitized by Google

diese Voraussetzung als begründet, und es ist dies Ergebniss ein wichtiger Beweis für die Brauchbarkeit der Methode.

Die Salze des Betaïns sind, soweit ich sie untersucht habe, sehr leicht löslich in Wasser.

Das Platindoppelsalz wird beim Eindunsten des Betaïns mit Salzsäure und überschüssigem Platinchlorid über Schwefelsäure und Kalk im Vacuum erhalten. Aus Alkohol, in dem es in der Hitze leicht löslich ist, krystallisirt es in Form feiner strohgelber Blättchen, die beim raschen Erhitzen bei 176° C. (uncorr.) unter Zersetzung schmelzen. Die Verbindung ist krystallwasserfrei und wurde für die Analyse im Vacuum zur Gewichtsconstanz getrocknet. Die erhaltenen Werthe stimmen vollkommen mit den aus der Formel



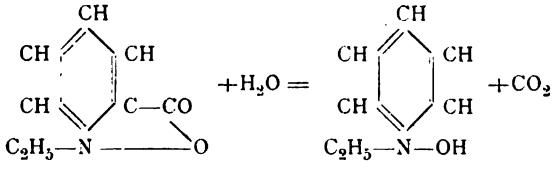
gerechneten überein.

I. 0·2188 *g* Substanz gaben 0·0596 *g* Platin.
II. 0·2766 *g* Substanz gaben 0·2780 *g* Kohlensäure und 0·0702 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C	27·12	27·41
H	2·81	2·82
Pt.....	27·31	27·24

Das Betaïn spaltet beim andauernden Erhitzen auf dem Wasserbade Kohlensäure ab und geht im Sinne der Gleichung:



in das quaternäre Äthylpyridyliumhydroxyd über.

Letzteres habe ich auch, neben wenig Betaïn erhalten, als ich nach der Hantzsch'schen Methode Jodäthyl auf picolin-

Digitized by Google

saures Kali einwirken liess und die Digestion bei Wasserbadtemperatur mehrere Stunden lang andauerte.

Die Identification der quaternären Base erfolgte durch die weiter unten beschriebenen charakteristischen Quecksilber- und Platindoppelverbindungen des salzsauren Salzes.

Zur weiteren Charakterisirung des Esters wurde derselbe in das

Picolinsäureamid

übergeführt. Zu diesem Ende wurde derselbe mit alkoholischem Ammoniak (bei 0° gesättigte Lösung) durch sechs Stunden auf 105—110° erhitzt. Es ist von Vortheil, einen etwa 20%igen Überschuss der Ammoniaklösung anzuwenden.

Nach dem Verjagen des Alkohols hinterblieb ein fast farbloser Syrup von intensiv acetamidartigem Geruche, der schon nach kurzer Zeit zu einer strahlig krystallisirenden Masse erstarrte. Die geringe Menge Mutterlauge, welche dieselbe enthielt, wurde durch Absaugen entfernt. Dieselbe lieferte bei nochmaligem Behandeln mit Ammoniak noch geringe Mengen des Amides. Die Rohausscheidung wurde zur weiteren Reinigung aus Äther und dann aus Benzol umkrystallisirt. Dadurch steigt der Schmelzpunkt von 95 auf 103·5° C. und die Substanz verliert vollständig ihren widerwärtigen Geruch.

Das so gereinigte Amid bildet geschmack- und geruchlose, harte, farblose Nadeln. Grosse, wohlausgebildete, lebhaft glänzende Krystalle kann man erhalten, wenn eine Lösung der Substanz in viel Äther sehr langsam über Öl abdunsten gelassen wird. Herr A. Stengel hatte die Liebenswürdigkeit, auch diese Krystalle einer Untersuchung zu unterziehen und theilt hierüber Folgendes mit:

»Krystallsystem: monoclin;

Axenverhältniss: $a : b : c = 1 \cdot 5588 : 1 \cdot 3423 : 1$.

$\sphericalangle abc = 101°10'$.

Die untersuchten Krystalle, an denen die Flächen $\infty\breve{P}\infty$, $0P$, ∞P, $\breve{P}\infty$ beobachtet wurden, sind theils tafelförmig nach $0P$, theils leistenförmig nach $\infty\breve{P}\infty$ ausgebildet.

Die wichtigsten Winkelwerthe sind:

$$\infty\breve{P}\infty : \infty P = 131°17'$$
$$\infty P : 0P = 97°19'.«$$

Digitized by Google

Die Analysen ergaben die der Formel $C_5H_4NCONH_2$ entsprechenden Werthe.

I. 0·2018 *g* Substanz gaben 0·4378 *g* Kohlensäure und 0·0881 *g* Wasser.
II. 0·1980 *g* Substanz lieferten bei 15° C. und 740 *b* 39·5 *cm*³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C	59·00	59·20
H	4·92	4·85
N	22·95	22·72

Der Schmelzpunkt des Amids liegt bei 103·5° C. (uncorr.). Bei vorsichtigem Erhitzen ist dasselbe sublimirbar, destillirt unzersetzt und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Es ist in Benzol, Alkohol, Äther und Wasser leicht löslich, in Ligroin dagegen fast unlöslich.

Das Picolinsäureamid ist ein sehr reactionsfähiger Körper und beansprucht ein grosses Interesse deshalb, weil man daraus in ziemlich einfacher Weise zum α-Amidopyridin gelangen kann, einem Producte, das erst in jüngster Zeit von Marckwald[1] aus der α′-Chlornicotinsäure durch Amidiren und Destillation der gebildeten Amidonicotinsäure mit Kalk zuerst dargestellt wurde.

α-Amidopyridin.

Die Darstellung dieses Körpers gelingt leicht, wenn man das Picolinsäureamid in ähnlicher Weise behandelt wie es Hofmann[2] bei den Säureamiden der Fettreihe angegeben hat.

Am zweckmässigsten erweist sich folgender Modus. Mit einer Lösung von 10 *g* Brom in einem Liter 3·5%iger wässeriger Kalilauge wird das in einem Kolben befindliche feingepulverte Picolinsäureamid (5 *g*) solange unter Umschwenken übergegossen, bis sich letzteres vollständig gelöst hat. (Dazu werden circa 800 *cm*³ der Bromsolution verbraucht.) Die gelbliche Lösung wird nun aufs Wasserbad gebracht und unter stetem Umschütteln solange Bromlösung in kleinen Mengen

[1] Ber. 1893, S. 2187.
[2] Ber. 14, 2725; 15, 407, 752; 17, 1407.

Digitized by Google

zugesetzt, bis Rothfärbung eintritt. Man erhitzt nun weiter, bis sich die Flüssigkeit wieder entfärbt hat, filtrirt eventuell und versetzt die noch heisse Lösung mit Essigsäure, bis dieselbe schwach saure Reaction zeigt. Nach dem Erkalten schüttelt man mit Äther aus. Hiedurch wird der Flüssigkeit eine minimale Menge einer in gelblichen Nadeln krystallisirenden Substanz entzogen. Dieselbe ist in allen Lösungsmitteln sehr leicht, nur in Ligroin etwas schwerer löslich und schmilzt bei etwa 92° C. Diesen als Nebenproduct auftretenden Körper, der bromfrei und unzersetzt flüchtig ist, konnte ich indessen vorderhand noch nicht näher untersuchen, da die verfügbare Menge nicht einmal für eine Analyse ausreichte. Wenn der Äther der sauren Flüssigkeit nichts mehr entzieht, wird dieselbe mit kohlensaurem Kali stark alkalisch gemacht und sehr oft mit Äther extrahirt. Nach dem Verjagen des letzteren hinterbleibt ein farbloser Syrup, der sehr bald krystallinisch erstarrt. Derselbe wird über Schwefelsäure getrocknet und destillirt. Bei 199 bis 200° C. (uncorr.) geht fast Alles über. Das erstarrte Destillat wird abgspresst, um eine geringe Menge einer öligen Verunreinigung zu entfernen, in Benzol gelöst und mit Ligroin bis zur beginnenden Trübung versetzt. Alsbald beginnt die Ausscheidung von feinen, dünnen, fettig glänzenden, prächtigen Blättchen, die, sobald eine Vermehrung derselben nicht mehr eintrat, rasch abgesaugt und über Schwefelsäure und Öl getrocknet wurden.

Die reine Substanz zeigt den Schmelzpunkt 56° C. (uncorr.) und ist beim vorsichtigen Erhitzen auch sublimirbar. In der Wärme verbreitet sie einen entschiedenen Pyridingeruch. Mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge erhitzt, erzeugt sie den widerwärtigen Geruch der Isonitrile.

Diese Eigenschaften zeigen die Identität meiner Substanz mit dem Marckwald'schen α-Amidopyridin, welches nach seinen Angaben den Schmelzpunkt 56° C. zeigt und bei 204° C. siedet. Die folgenden Analysen sind ein weiterer Beweis für die Identität beider Substanzen. Ich habe dieselben mit einer im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ausgeführt und erhielt mit der Formel $C_5H_6N_2$ vollkommen übereinstimmende Werthe.

Digitized by Google

I. 0·3382 *g* Substanz gaben 0·7942 *g* Kohlensäure und 0·1954 *g* Wasser.
II. 0·1287 *g* Substanz gaben bei 13·2° C. und 738·9 *b* 34·2 *cm*³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
C	63·83	64·09	—
H	6·38	6·42	—
N	29·80	—	30·21

Zur näheren Charakterisirung der Substanz habe ich ihr salzsaures und ihr Platindoppelsalz dargestellt. Das

Salzsaure Salz bildet hübsche, farblose, anscheinend prismatische Krystalltafeln, die schon an der Luft zerfliessen. Die Lösung der salzsauren Verbindung sowohl, wie auch das freie α-Amidopyridin geben weder mit Eisenchlorid, noch mit Ferrosulfat eine Färbung.

Chloroplatinat des α-Amidopyridins. Dasselbe bildet aus Wasser, in dem es schwer löslich ist, matte gelbrothe Krystalle, die ein Molekül Wasser enthalten, welches sich schon bei längerem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure verflüchtigt. In lebhaft glänzenden, wohl ausgebildeten, kleinen Krystallen vom Schmelzpunkte 227—228° C. (uncorr.) lässt sich die Doppelverbindung erhalten, wenn man eine Lösung derselben in concentrirter Salzäure allmälig verdunsten lässt.

Über das krystallographische Verhalten der auf diese Art gewonnenen Nadeln theilt Herr A. Stengel Folgendes mit:

»Krystallsystem: triclin;

Axenverhältniss: $a : b : c = 1·1735 : 0·6572 : 1.$

$$\sphericalangle bac = 95°30'$$
$$\sphericalangle abc = 94°30'$$
$$\sphericalangle bca = 110°30'.$$

Die Krystalle, an denen die Flächen $0P$, ∞P, $P\infty$, $\infty P\infty$ auftreten, sind leisten- oder säulenförmig mit vorherrschendem $0P$ ausgebildet.

Die wichtigsten Winkel sind:

$$\infty P\infty : 0P = 92°46'$$
$$\infty P : 0P = 95°59'$$
$$0P : P\infty = 118°38'.$$

Die Platten zeigen auf $0P$ eine schiefe Auslöschung.«

Digitized by Google

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab die interessante Thatsache, dass sich an der Bildung des salzsauren Salzes in der Doppelverbindung nur ein Stickstoffatom betheiligt hatte, wonach das Chloroplatinat die Formel $2(C_5H_6N_2.HCl)+PtCl_4$ besitzt.

I. 0·2251 *g* Substanz gaben 0·0732 *g* Platin.
II. 0·1852 *g* Substanz gaben 0·2658 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Pt.....	32·50	32·54
Cl.....	35·68	35·50

Eine Wasserbestimmung der Substanz ergab entsprechend der Formel $2(C_5H_6N_2.HCl)+PtCl_4+H_2O$ den richtigen Werth.

0·2327 *g* lufttrockener Substanz verloren bei 100° C. 0·076 *g* an Gewicht.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
H_2O	2·93	3·26

Die Ausbeute an α-Amidopyridin nach diesem Verfahren ist eine eminente. Ich erhielt z. B. aus 4·5 *g* Picolinsäureamid 3·6 *g* Amidopyridin, was einer Ausbeute von 85·2% entspricht. Berücksichtigt man, dass die Darstellung des Picolinsäureesters in sehr befriedigender Weise ausführbar ist, der Ester aber fast quantitativ sich in das Säureamid überführen lässt, so muss dieser Gewinnungsmethode des α-Amidopyridins unbedingt der Vorzug vor der Markwald'schen eingeräumt werden. Mit Rücksicht darauf, dass der Entdecker sich die Untersuchung der Derivate dieser Substanz vorbehalten hat, habe ich auf dieselbe verzichtet. Die analog aus Nicotinsäure und Isonicotinsäure entstehenden β- und γ-Amidopyridine, deren Darstellung im Gange ist, sollen in Bälde beschrieben werden.

Verarbeitung von *B*.

Der durch Äther nicht extrahirbare Theil des Reactionsproductes von picolinsaurem und äthylschwefelsaurem Kali wurde mit Alkohol erschöpft, bis eine Probe desselben keinen

Digitized by Google

Rückstand mehr hinterliess. Das Lösungsmittel wurde abdestillirt und der Rückstand mit *B*, mit dem er identisch ist, vereinigt. Die syrupartige, dunkelbraun gefärbte Masse wurde nun zur weiteren Reinigung in verdünnter Salzsäure gelöst und mit heissgesättigter Sublimatlösung partiell gefällt. Das erst Ausfallende bildet eine dunkle klebrige Masse, von welcher die nunmehr hellgelb gefärbte Flüssigkeit abgegossen wurde. Bei weiterer Zugabe von Quecksilberchlorid entsteht eine voluminöse Krystallfällung, welche abgesaugt und dann aus Wasser, dem etwas Salzsäure und Thierkohle zugefügt war, umkrystallisirt wurde. Aus der farblosen Lösung scheiden sich bei hinreichender Concentration prächtig glänzende Nadeln ab, die aus siedendem, wenig Salzsäure haltendem, absolutem Alkohol fractionirt krystallisirt wurden.

Das zuerst ausfallende Salz *(C)* bildet feine weisse Nadeln, die bei 111·5° C. schmelzen und ohne Rückstand zu hinterlassen flüchtig sind. Beim Einengen der Lauge erhält man Krystalle, deren Schmelzpunkt zwischen 125—170° liegt, und die beim Erhitzen auf dem Platinbleche schwefelsaures Kali hinterlassen *(D)*.

Untersuchung von *C*.

Da bei nochmaligem Umkrystallisiren des Salzes *(C)* dasselbe seinen Schmelzpunkt nicht mehr änderte, wurde die bei 100° getrocknete krystallwasserfreie Substanz der Analyse unterworfen.

0·5575 *g* Substanz, im Schnabelrohre mit chlorfreiem Kalk geglüht, gaben 0·2687 *g* Quecksilber und 0·5890 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

Hg	48·20
Cl	26·13.

Diese Zahlen stimmen mit den für die Formel $C_7H_{10}NCl + HgCl_2$ berechneten überein, welche erfordert:

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Hg	48·27	48·20
Cl	25·70	26·13

Digitized by Google

Danach ist die Verbindung als das Quecksilberdoppelsalz des Äthylpyridyliumchlorids anzusprechen. Diese Annahme erweist sich, wie später gezeigt werden wird, als richtig.

Die Entstehung dieser Verbindung aus picolinsaurem und äthylschwefelsaurem Kali kann man sich so erklären, dass als Nebenproduct entstandenes Betaïn sich bei der Reactionstemperatur von 150° C. in der früher angegebenen Weise zersetzt und so Äthylpyridyliumhydroxyd gebildet hat. Dafür spricht auch der Umstand, dass beim Öffnen des Autoclaven, wie Eingangs erwähnt wurde, Kohlensäure unter ziemlich bedeutendem Drucke entwich.

Eine andere Erklärung bietet das Studium der

Einwirkung von alkylschwefelsaurem Kali auf Pyridin.

Lässt man nämlich reines Pyridin (1 Molekül) auf feingepulvertes methylschwefelsaures Kali (1 Molekül) circa fünf Stunden lang bei 140° einwirken, so ist in der Röhre eine reichliche Menge schwefelsaures Kali abgeschieden und das Ganze zu einer Gallerte erstarrt; im Rohre selbst ist kein Druck. Löst man nun den Inhalt in Alkohol auf, so kann man nach dem Filtriren und Abdunsten des Lösungsmittels einen gelblichen Syrup erhalten, der in Salzsäure gelöst auf Zusatz von Platinchlorid sofort das von Anderson[1] beschriebene Chloroplatinat des Methylpyridyliumchlorids abscheidet. Der Syrup gibt, mit concentrirter Kalilauge erhitzt, den typischen stechenden Geruch der alkylsubstituirten Dihydropyridine. Die Einwirkung von Pyridin auf alkylschwefelsaures Kali dürfte demnach im Sinne folgender Gleichungen erfolgen:

1. $3KC_2H_5SO_4 + C_5H_5N = C_5H_5N\begin{<}{}^{C_2H_5}_{KSO_4}$ $+ C_5H_5N\begin{<}{}^{C_2H_5}_{SO_3-OC_2H_5}$ $+ K_2SO_4$;

2. $C_5H_5N\begin{<}{}^{C_2H_5}_{SO_3-OC_2H_5}$ $+ 2KOH = C_5H_5N\begin{<}{}^{C_2H_5}_{OH}$ $+ K_2SO_4 + C_2H_5OH$;

3. $C_5H_5N\begin{<}{}^{C_2H_5}_{KSO_4}$ $+ KOH = C_5H_5N\begin{<}{}^{C_2H_5}_{OH}$ $+ K_2SO_4$.

[1] Ann. Chem., 94, S. 358.

Digitized by Google

Die Bildung des Äthylpyridyliumhydroxyds bei der Einwirkung von äthylschwefelsaurem auf picolinsaures Kali kann also auch durch Zersetzung eines Theiles der Picolinsäure in Kohlensäure und Pyridin erklärt werden, welch letzteres dann mit dem alkylschwefelsauren Salz reagirt hätte.

Ob nun die Bildung der quaternären Base auf diese Weise oder aus dem Betaïn erfolgt, lässt sich zur Zeit nicht sicher erweisen, wahrscheinlich treten beide Reactionen nebeneinander auf. Klarheit darüber werden Untersuchungen bei der Nicotinsäure, die im Gange sind, bringen.

Dass das beschriebene Quecksilbersalz *(C)* wirklich die angegebene Constitution besitzt, ergibt sich aus folgenden Versuchen. Ich habe zunächst aus dem Quecksilbersalz die freie Pyridyliumbase herzustellen versucht. Zu diesem Ende wurde die durch Schwefelwasserstoff von Quecksilber befreite wässerige Lösung der Substanz eingeengt und durch Schütteln mit Silberoxyd entchlort. Die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit, die ziemlich luftempfindlich ist, wurde bei vermindertem Drucke im Wasserstoffstrome abdestillirt. Beim Trocknen des syrupösen Rückstandes über Schwefelsäure im Vacuum erstarrte derselbe nach einigen Tagen zu äusserst zerfliesslichen Krystallen einer stark alkalisch reagirenden Verbindung, die sich sehr bald verfärbte und zersetzte. Sie gab beim Erhitzen mit Kalilauge den penetranten Geruch, der für die Zersetzungsproducte der quaternären Pyridinbasen charakteristisch ist. Da die freie Base zerfliesslich ist, habe ich aus ihrem zerfliesslichen Chlorhydrat das Goldsalz und das Chloroplatinat, die beide sehr charakteristisch sind, dargestellt.

Das Goldsalz fällt bei Zusatz von Goldchlorid zu einer mässig concentrirten Lösung des Chlorhydrats in Form gelber Nadeln aus, die aus Wasser, in dem sie ziemlich schwer löslich sind, umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 141° C. (uncorr.) zeigten. Eine Goldbestimmung, die allerdings mit einer recht geringen Substanzmenge ausgeführt wurde, bewies die normale Zusammensetzung nach der Formel $C_5H_5NC_2H_5Cl + AuCl_3$.

Das Platinsalz fällt beim Versetzen einer heissen concentrirten Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid in kleinen rhombischen Blättchen von der Farbe des Kalium-

Digitized by Google

bichromates aus. Aus Wasser, in dem dieselben nicht leicht löslich sind, umkrystallisirt, bilden sie schöne glänzende Tafeln vom Schmelzpunkt 193° C. (uncorr.), über deren krystallographisches Verhalten Herr A. Stengel mir Folgendes mittheilt:

»Krystallsystem: rhombisch.

Axenverhältniss: $a : b : c = 0{\cdot}7080 : 0{\cdot}7155 : 1$.

Die Krystalle, an denen die Flächen $0P$, $\infty\breve{P}\infty$, P und $^1/_2P$ beobachtet wurden, sind tafelförmig mit vorherrschendem Pinakoide ausgebildet. Die Schwingungsrichtungen auf $0P$ sind parallel zu den Horizontalaxen.

Die wichtigsten Winkelwerthe sind:

$$0P : P = 116°43'$$
$$'P : P = 102°09'.«$$

Die krystallwasserfreie Substanz wurde bei 110—120° getrocknet und gab auf die Formel $2C_5H_5NC_2H_5Cl + PtCl_4$ stimmende Analysenwerthe.

I. 0·1850 *g* Substanz gaben 0·0580 *g* Platin.
II. 0·2339 *g* Substanz gaben 0·0730 *g* Platin.
III. 0·2666 *g* Substanz gaben 0·0830 *g* Platin.
IV. 0·2310 *g* Substanz gaben 0·3207 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden			
		I	II	III	IV
Pt.....	31·18	31·33	31·21	31·12	—
Cl.....	34·18	—	—	—	34·34

Da nun die Eigenschaften des Chloroplatinates des Äthylpyridyliumhydroxyds vom Entdecker desselben[1] nur sehr dürftig beschrieben worden sind, habe ich, um die letzten Zweifel an der Identität meiner und Anderson's Base schwinden zu machen, aus reinem Pyridin und Jodäthyl das Additionsproduct dargestellt, welches nach der Digestion mit Chlorsilber ein Platindoppelsalz lieferte, das durch Schmelzpunkt und krystallographische Eigenschaften sich als mit meiner Verbindung vollkommen identisch erwies.

[1] Anderson, Ann. Chem., 94, S. 358.

Digitized by Google

Untersuchung von *D*.

Die mit *D* bezeichnete Krystallmasse liefert nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff einen farblosen Syrup, der beim Stehen im Vacuum über Schwefelsäure Krystalle von schwefelsaurem Kali abscheidet. Derselbe wurde mit Ätheralkohol aufgenommen, wodurch das Sulfat abgetrennt wird. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels wurde der verbleibende Syrup mit Platinchlorid versetzt und gab das vorbeschriebene charakteristische Äthylpyridyliumchlorid-Chloroplatinat.

Schliesslich will ich noch einiger Versuche erwähnen, die ich ausgeführt habe.

Darstellung des Pipecolinsäureäthylesters.

Der Picolinsäureäthylester lässt sich in alkoholischer Lösung durch Natrium nach der Ladenburgischen Methode[1] in ein Hydroproduct, also den Pipecolinsäureäthylester überführen. Die Ausbeuten sind indess nicht sehr günstig, und habe ich mich daher vorläufig in keine nähere Untersuchung eingelassen. Es wurde in folgender Weise vorgegangen.

5 *g* Ester wurden in 300 cm^3 absoluten Alkohols gelöst und ziemlich rasch etwas mehr als die theoretische Menge bandförmigen Natriums eingetragen. Die Flüssigkeit färbte sich dabei erst grünlich, dann gelb. Nachdem alles Natrium gelöst war, wurde Kohlensäure bis zur neutralen Reaction eingeleitet. Das Filtrat wurde zur Trockne eingedampft und der teigartige Rückstand mit Äther extrahirt. Nach dem Filtriren von ungelöstem picolinsaurem Natron wurde der Extract von Äther befreit. Es verblieb eine syrupöse Masse von intensivem Geruche, welche specifisch leichter ist als Wasser, mit dem sie sich nicht mischt. Dieselbe erstarrte über Schwefelsäure zu zerfliesslichen Krystallen, die mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt ein in Wasser leicht, in Alkohol unlösliches Chloroplatinat bildeten, das bei etwa 110–112° C. schmilzt und wohl als die Platindoppelverbindung des Pipecolinsäureäthylesters anzusprechen ist.

---

[1] Ann., 247, 51, u. 80.

Digitized by Google

Darstellung des Picolinsäuremethylesters.

Die Einwirkung von methylschwefelsaurem auf picolinsaures Kali vollzieht sich, wie zu erwarten war, im selben Sinne, wie die des äthylschwefelsauren Kalis, nur darf beim Erhitzen die Temperatur von 110—120° nicht überschritten werden. Die Gewinnung des Methylesters nimmt man in der beschriebenen Weise vor und erhält so ein schwach gelb gefärbtes Öl vom Siedepunkte 225—227° C. (uncorr.), das unzersetzt flüchtig ist und einen unangenehmen Geruch besitzt. Dasselbe liefert selbstverständlich mit alkoholischem Ammoniak das Säureamid vom Schmelzpunkte 103—104° C. (uncorr.). Neben dem Methylester entsteht in geringer Menge die entsprechende quaternäre Base, deren Quecksilberdoppelsalz bei etwa 158° C. schmilzt.

Endlich will ich noch bemerken, dass die Ester der Picolinsäure auch entstehen, wenn das Kalisalz derselben mit alkylschwefelsaurem Kali der trockenen Destillation unterworfen wird. Die Ausbeuten sind aber dabei nicht sehr befriedigend, weil ein Theil der Picolinsäure bei dieser pyrogenen Reaction total zerstört wird.

Schliesslich erfülle ich eine angenehme Pflicht, indem ich Herrn Prof. H. Weidel, unter dessen Ägyde diese Arbeit entstanden ist, für seine stete freundliche Unterstützung meinen wärmsten Dank ausspreche.

Digitized by Google

Das Margarin, seine Verdaulichkeit und sein Nährwerth im Vergleich zur reinen Naturbutter

von

Dr. **Adolf Jolles** in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Februar 1894.)

Das Verdienst, aus thierischem Fett ein Surrogat der Naturbutter zuerst hergestellt zu haben, gebührt bekanntlich dem Franzosen Mège-Mouries, welcher von Napoleon III. aus socialökonomischen Gründen mit der Aufgabe betraut wurde, ein billiges Ersatzmittel der kostspieligen Naturbutter zu finden. Nachdem er durch Versuche seine Annahme bestätigt fand, dass das Milchfett seine Entstehung vornehmlich den im Thierkörper vorgebildet gewesenen Fetten verdanke, gelang es ihm thatsächlich, aus dem Thierfette durch künstliche Absonderung des festen Stearins, sowie eines Haupttheiles des Palmitins von dem flüssigbleibenden Oleïn in diesem ein Product zu erhalten, welches in seinen wesentlichsten Eigenschaften mit der Fettsubstanz der Kuhbutter übereinstimmte.

Gestützt auf diese Versuche gab er ein Verfahren zur fabriksmässigen Herstellung des Margarins, respective der Kunstbutter an, welches sich nach mannigfachen Verbesserungen auch in anderen Ländern, wie Österreich, Deutschland, Holland, Nord-Amerika Eingang verschaffte.

Bei der hohen Bedeutung, welche das Margarin gegenwärtig als Nahrungsmittel besitzt, erschien es von Interesse, die Frage der Verdaulichkeit und des relativen Nährwerthes des reinen Margarins einer möglichst exacten Untersuchung zu unterziehen.

Digitized by Google

Leider finden wir über diese in hygienischer und ernährungsphysiologischer Beziehung so wichtigen Frage nur spärliche Angaben in der Literatur.

Eine Commission der medicinischen Akademie in Paris, welche sich über Auftrag des französischen Ministeriums des Inneren mit dieser Frage im Jahre 1880 beschäftigte, erklärte das Margarin als der Butter nicht gleichwerthig. Nach der Ansicht der Akademie werde das Margarin infolge seines grösseren Fettsäuregehaltes und infolge der Schwierigkeit der Umwandlung zu einer Emulsion im Darme nur unvollkommen resorbirt. Leider finden wir über die Producte, mit welchen die erwähnte Commission ihre Versuche durchgeführt, keine nähere Angabe und kennen die Arbeiten nicht, durch welche die Commission zu dem eben erwähnten Schlusse gelangte.

Wie wir schon bemerkten, spielt die Qualität des Materials eine wesentliche Rolle in der Margarinerzeugung, und es ist nicht ausgeschlossen, dass das Versuchsproduct der Commission noch verhältnissmässig reich an Stearin- und Palmitinsäure war, worauf möglicherweise das obige Gutachten zurückzuführen wäre.

Die angeblich schwierige Emulsion des Margarins im Darme konnten wir nicht constatiren, vielmehr haben wir bei einem zu Vergleichszwecken vorgenommenen künstlichen Versuche mit sogenanntem »Primissima-Margarin« und Naturbutter unter dem Mikroskope die gleiche Emulsionsbildung beobachtet.

In dem umfassenden technischen Gutachten, welches dem deutschen Reichstage zu dem Gesetzentwurf, betreffend den Verkehr mit Kunstbutter, vorgelegt wurde, wird ausgeführt, dass das Margarin, respective die Kunstbutter hinsichtlich ihres Nährwerthes hinter der reinen Naturbutter nicht wesentlich zurückstehe, aber als etwas schwer verdaulich qualificirt werde. Diese gutachtliche Äusserung stützt sich auf keine in der Publication angeführten wissenschaftlichen Experimente.

Sell[1] gelangt zu dem Ergebnisse, »dass die aus dem Fett gesunder Thiere dargestellte Kunstbutter, abge-

[1] »Über Kunstbutter. — Ihre sanitäre Beurtheilung und die Mittel zu ihrer Unterscheidung von Milchbutter.« (Arbeiten aus dem kaiserl. Gesundheitsamte, 1. Band, 481—545.)

Digitized by Google

sehen von einer etwas geringeren Verdaulichkeit im Vergleich zur Milchbutter im Allgemeinen keine Veranlassung zu der Annahme gibt, dass sie auf die menschliche Gesundheit nachtheilig einwirken könne«.

Nach Prof. Uffelmann[1] ist das Margarin, respective die Kunstbutter »beinahe ebenso verdaulich (96%) wie Naturbutter«. Leider erfahren wir auch hier nicht, wie Uffelmann zu dem Resultate 96% gelangt ist.

Prof. Flügge sagt in seinem ausgezeichneten Werke: »Grundriss der Hygiene« (Verlag von Veit & Comp., 1889, S. 294) kurz und bündig: »In Bezug auf die Ausnützung und die Bedeutung als Fettnahrung ist die Kunstbutter der Naturbutter gleichwerthig«.

A. Mayer[2] hat die Frage der Verdauung durch Ernährungsversuche zu lösen sich bemüht. Demzufolge wurden von zwei Personen beim täglichen Genusse von 62—70 *g* Butter die Milchbutter bis auf 2%, die Kunstbutter bis auf 4%, also nur wenig schlechter verdaut.

Nach Mayer ist in Übereinstimmung mit den vorstehenden Angaben »die Milchbutter leichter zu verdauen als Kunstbutter«.

Auch von Mayer erfahren wir nicht, welche Qualität das zu seinen Versuchen verwendete Margarin besass, aber abgesehen hievon scheint es uns, dass eine so minimale Differenz wie 2%, die ohne Bedenken als ein möglicher Versuchsfehler hingestellt werden könnte, kaum zu der obigen Behauptung berechtigt.

Herder empfiehlt in der »Milch-Zeitung« (1887, XVI, 360) die Verwendung des reinen, nicht zu Kunstbutterzwecken verarbeiteten Margarins zu Küchenzwecken auf Grund jahrelangen Gebrauches im eigenen Haushalte.

Wie also aus diesen, in der uns zur Verfügung gestandenen Literatur entnommenen Angaben hervorgeht, kann die Frage der Verdaulichkeit und des relativen Nährwerthes des reinen

---

[1] »Handbuch der Hygiene« von Prof. Uffelmann. (Verlag von Urban und Schwarzenberg, 1890, S. 206.)

[2] »Landwirthschaftliche Versuchsstation«, 29, S. 215.

Digitized by Google

Margarins nach den Anforderungen der exakten Wissenschaft keineswegs als abgeschlossen betrachtet werden.

Diese Thatsache veranlasste uns, den Gegenstand einer neuerlichen möglichst exakten Untersuchung zu unterziehen, wobei wir, was ich hervorhebe, stets bedacht waren, nur reines Material zu verfüttern und unter möglichst gleichen Verhältnissen den Versuch durchzuführen.

Wir haben zur Feststellung des physiologischen Nährwerthes von Margarin gegenüber Kuhbutter einen längeren Fütterungsversuch mit einem Hunde angestellt.

Der Hund schien uns das geeignetste Versuchsthier, weil wir bei dem Hunde nicht mit den nervösen Zuständen zu rechnen brauchen, wie sie bei derartigen Versuchen an Menschen in mehr oder minder hohem Grade aufzutreten pflegen, weil ferner bei Fütterungsversuchen beim Menschen die Nahrung nicht in ebenso gleichmässiger Weise in Anwendung gebracht werden kann, wie bei Versuchen am Thiere, und endlich, weil bei dem Hunde der Ernährungs-, respective Verdauungsvorgang sich ähnlich wie bei dem Menschen abspielt.

Allerdings waren wir uns bewusst, dass bei einem so kleinen Versuchsthiere wie das unsere war, entsprechend den relativ geringeren Einnahmen und Ausgaben an Nährstoffen auch die etwaigen geringen Versuchsfehler bei den Resultaten schwer ins Gewicht fallen würden.

Wir waren daher um so mehr bemüht, die Fehlerquellen auf ein Minimum zu reduciren.

Das Thier war derart abgerichtet, dass es die Secrete und Excrete in eine bestimmte Schale entleerte und war während der Mahlzeit in einem Käfig eingesperrt, welcher durch seine Construction sämmtliche Secrete und Excrete aufzufangen gestattete.

Überdies war Vorsorge getroffen, dass das Thier sich während des Tages unter Aufsicht im Zimmer frei bewegen konnte, und wurden überhaupt alle jene Vorsichtsmassregeln eingehalten, welche bei derartigen Versuchen zu beachten sind.

Was nun die Behandlung des Hundes während des Versuches betrifft, so wurde derselbe täglich um $^1/_2$9 Uhr Morgens gewogen, dann harnen gelassen und hierauf wieder gewogen.

Digitized by Google

Dadurch wollten wir als eine weitere Controle erfahren, ob das Lebendgewicht vor und nach dem Harnen mit dem Harngewicht übereinstimmt. Selbstverständlich wurde an solchen Tagen, wo der Hund Koth abgab, auch der Koth berücksichtigt.

Die täglich aufgefangene Harnmenge wurde auf 17·5° C. abgekühlt, gewogen und unmittelbar darauf mittelst eines Urometers das specifische Gewicht festgestellt.

Ein Fünftel der täglichen Harnmenge wurde zur Bestimmung der Trockensubstanz auf dem Wasserbade zur Gewichtsconstanz eingedampft.

Für die Aschenbestimmung wurde der obige Abdampfrückstand in bei Harnen üblicher Weise verascht.

Die Stickstoffbestimmung wurde nach Kjeldahl vorgenommen, und zwar täglich zwei Stickstoffbestimmungen ausgeführt.

Trat überhaupt eine Differenz in diesen zwei Bestimmungen ein, dann wurde noch eine Controlbestimmung durchgeführt. Des weiteren wurde täglich ein Zehntel des Gesammtvolumens des Harnes zum Zwecke weiterer Untersuchungen, auf die wir noch im Laufe der Arbeit zurückkommen werden, eingedampft.

Was den Koth betrifft, so wurde derselbe nach dem Absetzen sorgfältig gesammelt und gewogen, dann bei circa 100° C. bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und abermals gewogen.

Der getrocknete Koth wurde gesammelt.

Der Gesammtkoth einer jeden Periode wurde fein vermahlen, gesiebt und gut durchgemischt. Leider waren stets im Kothe kleine Härchen enthalten, welche nach Möglichkeit entfernt wurden.

Zur N- und Fettbestimmung haben wir entsprechende sorgfältig entnommene Durchschnittsproben verwendet.

Die Fettbestimmungen geschahen in allen Fällen im Soxhlet'schen Apparate durch Extraction mit wasserfreiem Äther.

Über die weiteren Methoden, welche im Laufe der Arbeit in Anwendung kamen, berichten wir an den betreffenden Stellen.

Digitized by Google

Anlangend die eigentliche Fütterung, haben wir zunächst die ganze Fütterungsdauer in vier Perioden eingetheilt, wobei in den Perioden I und III Naturbutter und in den Perioden II und IV Margarin zur Verfütterung gelangte.

Ferner haben wir in den Perioden I und II Fett und weniger Kohlehydrate, in den Perioden III und IV weniger Fett und mehr Kohlehydrate verfüttert, um zu ersehen, wie bei vermehrter oder verminderter Anwesenheit der fett- und eiweisssparenden Kohlehydrate sich die Ausnützung der beiden Fette verhalte.

Wir wählten ferner auch längere Perioden von mindestens acht Tagen Dauer und verfolgten damit den Zweck, durch die Länge der Perioden die Fehlerquellen zu verringern, welche durch die verhältnissmässig geringe Einfuhr und also auch Ausfuhr von Nährstoffen hervorgerufen werden können.

Das dem Versuchsthiere gereichte Futter bestand aus Fett, Kohlehydraten, Eiweisstoffen und Salzen.

Das Fett war bei den Perioden I und III reine Kuhbutter, bei den Perioden II und IV reines Margarin.

Als Kohlehydrate gelangten Weizenmehl 000 und Raffinadezucker in Verwendung, und als Eiweissstoffe wählten wir statt Fleischmehl Aleuron, ein durch Dr. Hundhausen in Hamm aus Weizenkleber hergestelltes eiweissreiches Präparat.

Zu der Verwendung von Aleuron statt Fleisch als Grundfutter veranlasste uns eine Arbeit von Dr. Kornauth, »Über Fütterungsversuche mit Aleuronat«,[1] in der Verfasser zu dem Ergebnisse gelangte, dass das Aleuron in hohem Grade verdaulich und total unveränderlich sei.

Auch Prof. Gruber schliesst aus seinen Versuchen mit Aleuronbrot, dass die Ausnützung des Aleurons als ganz vortrefflich bezeichnet werden muss.

Aus den erwähnten Rohmaterialien, über deren chemische Zusammensetzung wir noch im speciellen Theile unserer Arbeit zurückkommen, haben wir kleine runde Cakes herstellen lassen, die sich durch angenehmen Geruch und Geschmack und — was für uns besonders wichtig war — durch Gleichmässigkeit

[1] Österreichisches landwirthschaftliches Centralblatt, 1892.

Digitized by Google

und Unveränderlichkeit ausgezeichnet haben. Die in den Perioden I und III verfütterten Cakesmengen wurden unter Butterzusatz, die in den Perioden II und IV unter Margarinzusatz hergestellt. Ausserdem erhielt das Thier pro Tag genau bestimmte Mengen von reiner Naturbutter, respective reinem Margarin. Während der Fütterungsperiode erhielt der Hund täglich um 9 Uhr Morgens die abgewogene Menge der Cakes und des Fettes, sowie ausserdem pro Tag 300 cm^3 Wasser.

Der Futterbehälter wurde täglich gereinigt.

Da bei unserem Fütterungsversuche das Fett eine so wichtige Rolle spielte, haben wir naturgemäss sehr hohe Fettmengen zu verfüttern gesucht und es dabei für zweckmässig gehalten, jeden Morgen die Fütterung durch Verabreichen der Fettmengen einzuleiten.

Nachdem der Hund in der Regel Morgens einen grösseren Appetit entwickelte, so hatte er auch das Fett gleich ganz oder zum grössten Theile gefressen und war dann die übrige Zeit auf die Cakes — die ihm in ganz kleinen Stücken verabreicht wurden — angewiesen. Um den Geschmack der Cakes in irgend einer Weise etwas zu ändern, wurden dann und wann die Cakes an einzelnen Stellen sehr fein mit Speck bestrichen, was genügte um die Esslust des Hundes anzuregen. Selbstverständlich konnte durch diesen Vorgang von einer Fetterhöhung nicht die Rede sein. Begreiflicherweise war die andauernde Verabreichung verhältnissmässig grosser Fettmengen dadurch unthunlich, dass der Hund an manchen Tagen die ihm dargereichte Nahrung nicht vollständig fressen wollte. Dadurch wurde es auch unmöglich, während der ersten und zweiten Fütterungsperiode den Hund mit absolut gleichen Mengen von Nährstoffen zu füttern.

Selbstverständlich sind wir aber vor jeder Fütterungsperiode vom Stickstoffgleichgewichte ausgegangen, in welchem dann der Hund bis zum Schlusse verblieb.

Die nachfolgenden Tabellen zeigen, dass die Gewichtsconstanz des Hundes und die minimale Menge von angesetztem N vollkommen im Einklange stehen.

Digitized by Google

Analysen der Rohmaterialien.

Behufs Beschaffung von ganz reinen Rohmaterialien ersuchten wir die Wiener Molkerei um Überlassung von ganz reinen Butterproben, indem wir ausdrücklich hinzufügten, dass die Proben zu wissenschaftlichen Zwecken benöthigt werden. Die uns übermittelten Proben waren sogenannte »Theebutterproben« von sehr angenehmen Geruch und Geschmack und hatten folgende Zusammensetzung:

	Probe I verfüttert in der ersten Periode	Probe II verfüttert in der zweiten Periode
Wasser	10·24%	10·33%
Caseïn	0·63	0·60
Milchzucker	0·54	0·52
Salze	0·34	0·31
Fett (Differenz)	88·25	88·24
Reichert-Meissl'sche Zahl	28·6	28·2

Die Zusammensetzung der bei unseren Fütterungsversuchen in Verwendung gelangten Margarinproben, welche wir über Ersuchen von der »Wiener Margarin-Compagnie« zur Verfügung gestellt erhielten, war folgende:

	Margarin, verfüttert in der Periode II	Margarin, verfüttert in der Periode IV
Jodzahl	47	47
Schmelzpunkt der Fettsäuren	42·6° C.	42·6° C.
Erstarrungspunkt der Fettsäuren	39·5° C.	39·5° C.
Verseifungszahl	197·5	197·5

Ausser den erwähnten Fetten dienten als weitere Rohmaterialien Aleuron, Weizenmehl 000, Rohrzucker (Raffinade) und Kochsalz.

Digitized by Google

Analyse der Rohmaterialien: Aleuron und Weizenmehl 000.

Tabelle 1.

	Wasser %	In der Trockensubstanz %						
		N-mal 6·25	Rohfett	Rohfaser	Stärke	N-freie und Zucker	Asche	N
Weizenmehl 000	12·44	10·92	1·10	0·20	85·56	1·74	0·48	1·74
Aleuronat	5·93	86·00	1·31	0·06	6·06	5·70	0·87	13·76

Aus den angegebenen Rohmaterialien wurden die Cakes I, II, III und IV für die vier Perioden hergestellt, und zwar vom Bäcker Herrn L. Schmidt in Wien, der die Cakes unter sorgfältigster Einhaltung aller ihm angegebenen Vorschriften in vorzüglichster Weise gebacken hatte.

Die für jede Periode bestimmten Cakes wurden nach sorgfältiger Entnahme einer Durchschnittsprobe analysirt und lieferte die Analyse folgendes Resultat:

Analysen der Cakes für die Perioden.

Tabelle 2.

	In der Trockensubstanz							
	Wasser	Roh-protein	Fett	Faser	N-freie und Zucker	Stärke	Asche	Stick-stoff
I	4·00	34·50	19·80	0·06	42·72	—	2·92	5·52
II	4·80	31·50	23·10	0·05	42·33	—	3·02	5·04
III.....	7 35	21·25	12·68	0·05	64·02	—	2·00	3·40
IV.....	6·83	21·75	14·29	0·07	61·91	—	1·98	3·48

Die Mengen an Cakes und Fett, die der Hund pro Tag während jeder der vier Perioden verzehrte, stellen sich, wie folgt:

Digitized by Google

Gesammtmenge der täglich verabreichten Nährstoffe.

Tabelle 3.

Periode	Futter	Wasser	Trockensubstanz						
			Rohprotein	Fett	Faser	Zucker	Stärke und N-freie	Asche	Organische Substanzen
I	Cakes	—	26 04	14·96	0 04	—	32·31	2·20	75·55
	Tafelbutter ...	—	0·18	37·16	—	0·22	—	0·14	37·70
	Im Ganzen ...	—	26·22	52·12	0·04	0·22	32·31	2·34	113·25
II	Cakes	—	17·92	13·14	0.03	—	24·07	1 72	56 88
	Margarine....	—	—	29·00	—	—	—	—	29·00
	Im Ganzen ...	—	17·92	42·14	0 03	—	24·07	1·72	85·88
III	Cakes	—	16·31	11·48	0·03	—	47·43	1·53	76·78
	Tafelbutter ...	—	0·12	25·36	—	0·15	—	0·09	25·72
	Im Ganzen ...	—	16·43	36·84	0·03	0·15	47·43	1·62	102·50
IV	Cakes	—	16·53	10·86	0·05	—	41·87	1·50	70·81
	Margarine....	—	—	26·50	—	—	—	—	26·50
	Im Ganzen ...	—	16·53	37·36	0·05	—	41·87	1·50	97·31

Aus dieser Tabelle geht zunächst hervor, dass in den Perioden III und IV der Hund fast gleiche Mengen an Nährstoffen verzehrte. Hingegen ist in den Perioden I und II in Bezug auf die verabreichten Nährstoffe eine Differenz zu verzeichnen, die darauf zurückzuführen ist, dass der Hund die anfänglich verabreichte Futterration wegen des unverhältnissmässig hohen Fettgehaltes auf die Dauer nicht vertrug.

Selbstverständlich gingen wir bei allen Perioden, also auch bei der zweiten Periode, vom N-Gleichgewichte aus, und die nachfolgende Tabelle über die mittleren Zahlen für Lebendgewicht, Harn und Koth pro Tag zeigt, dass die minimalen Mengen von angesetztem Stickstoff mit der Gewichtsconstanz des Hundes in allen Perioden im vollsten Einklange stehen.

Digitized by Google

Mittlere Zahlen für Lebendgewicht, Harn und Koth pro Tag.

Tabelle 4.

Periode	Dauer in Tagen	Lebend-	Harn-	Specifisches Gewicht des Harnes	Frischer	Trockener	Wasser im Koth	Vom Stickstoff sind				
		Gewicht			Koth			im Futter	im Harn	im Koth	angesetzt	abgegeben
		Gramme			Gramme							
I	10	5992	146·5	1·033	18·0	7·50	58·8	4·21	3·88	0·27	0·06	—
II	8	5966	112·5	1·035	15·5	6·85	42·7	2·86	2·56	0·29	0·01	—
III	8	5961	104·0	1·035	14·0	6·30	41·5	2·64	2·11	0·46	0·07	—
IV	8	5930	99·1	1·037	13·3	5·96	49·1	2·62	2·11	0·40	0·01	—

Die Tabellen erweisen ferner, dass bei jeder Periode von dem verabreichten Stickstoff nur ein sehr geringer Theil angesetzt wurde.

Diese Zahlen sind so minimal, dass wir sie keineswegs als Beweis für einen geringen Eiweissansatz verwerthen wollen, vielmehr sind sie für uns nur beweisend, dass im Anbeginn jeder Fütterungsperiode vom N-Gleichgewichte ausgegangen worden war, und dass der Hund bis zum Schlusse einer jeden Periode auch im Gleichgewichte verblieben ist.

Von grosser Bedeutung war auch die weitere Frage, welche Mengen an Fett in Anbetracht der bedeutenden zur Verfütterung gelangten Fettquantitäten unverdaut mit dem Kothe ausgeschieden wurden.

Zur Beantwortung dieser Frage haben wir die absolute Menge des mit dem Kothe ausgeschiedenen Ätherextractes und dessen Antheil an der Trockensubstanz des Kothes festgestellt.

Periode	Ätherextract
I	0·79 *g*
II	0·86
III	1·05
IV	1·22

Digitized by Google

Diese Zahlen lehren unter Hinweis auf Tabelle 3, dass in allen Perioden der bei weitem grösste Theil des verfütterten Fettes resorbirt und nur ein sehr geringer Theil mit dem Kothe ausgeschieden wurde, wozu auch noch kommt, dass ja von den Stoffwechselproducten ein Theil in Äther löslich ist. Auch geht aus den Thatsachen hervor, dass diesbezüglich zwischen den einzelnen Perioden nur unwesentliche Differenzen zu verzeichnen sind. (Wenn man überhaupt auf Grund der erhaltenen Daten von einer Differenz sprechen darf, so sei auf die geringe Differenz in Bezug auf den Ätherextract bei den Perioden III und IV gegenüber den Perioden I und II hingewiesen.)

Es liegt die Möglichkeit nahe, dass die in den Perioden III und IV erhöhte Verfütterung von Kohlehydraten, welchen bekanntlich eine ähnliche Rolle wie dem Fette bei der Ernährung zugeschrieben wird, zu der etwas geringeren Fettresorption in diesen Perioden beigetragen habe.

Das mit dem Kothe abgegangene Fett haben wir weiter untersucht, um festzustellen, ob dasselbe unverändertes, also vom Körper nicht resorbirtes Fett darstellt, oder ob dieses Fett aus Substanzen, welche durch im Körper hervorgerufene Zersetzungen entstanden sind, oder aus Gemischen beider besteht.

Zu diesem Zwecke haben wir das Ätherextract auf den Gehalt an freien Fettsäuren, Neutralfett und Cholesterin nach den Methoden, wie sie von Prof. Dr. Benedikt in seinem Werke: »Analyse der Fette und Wachsarten«, II. Auflage, angegeben ist, untersucht.

In 100 Theilen Ätherextract waren enthalten:

Periode	Freie Fettsäuren	Neutrales Fett	Cholesterin
I	56·96%	37·97%	5·07%
II	55·81	38·37	5·92
III	54·28	49·00	5·72
IV	54·91	41·80	3·29

Digitized by Google

und berechnet auf:

Gramm pro Tag.

Periode	Freie Fettsäuren	Neutrales Fett	Cholesterin
I	0·45	0·30	0·04
II	5·48	0·33	0·03
III	0·57	0·42	0·06
IV	0·67	0·51	0·04

Aus diesen Tabellen geht hervor, dass die geringen Fettmengen, welche mit dem Kothe abgingen, zum grössten Theil in einer durch den Verdauungsprocess entstandenen Form zur Ausscheidung gelangt sind (freie Fettsäuren, Cholesterin) und mit ganz geringen Theilen unverändert den Verdauungstract passirte (Neutralfett).

Von Belang ist, dass der Gehalt an Neutralfett, ebenso wie der Gehalt an freien Fettsäuren und Cholesterin in sämmtlichen Perioden nahezu constant blieb.

Was nun die stickstoffhaltigen Bestandtheile des Kothes betrifft, so haben wir dieselben zunächst nach der Methode von Stutzer in Proteïn- und Nichtproteïnverbindungen zerlegt.

Wir erhielten folgende Resultate:

Pro 100 *g* Stickstoff sind im Kothe enthalten in Formen von:

Periode	Nichteiweiss-stickstoff	Eiweiss-stickstoff
I	23·33	76·67
III	28·96	71·04
III	21·95	78·05
IV	29·62	70·38

Digitized by Google

Im Koth pro Tag in Grammen.

Periode	Nichteiweiss-stickstoff	Eiweiss-stickstoff
I	0·063	0·207
II	0·084	0·206
III	0·101	0·359
IV	0·117	0·278

Aus diesen Tabellen geht die interessante Thatsache hervor, dass in den Perioden II und IV, also in den Margarinperioden die Menge des im Kothe wieder als Eiweiss auffindbaren Stickstoffes geringer war, als in den Perioden I und III, was zu Gunsten einer besseren Eiweissausnützung nach dem Genusse des Margarins gedeutet werden könnte. Diese Differenz ist aber unserer Ansicht nach eher auf den Umstand zurückzuführen, dass die geringen Caseïnmengen der Naturbutter infolge der unverhältnissmässig hohen Fettfütterungen nicht jene normale Verdauung gefunden haben, wie es unter normalen Verhältnissen der Fall ist, und dass daher diese Stoffe durch den Magen und Darm unverdaut mit dem Kothe abgingen.

Anderseits ist der Nicht-Eiweissstickstoff in den Perioden I und III etwas niedriger als in den Butterperioden II und IV, was nur darauf zurückgeführt werden kann, dass zur Zeit der Margarinfütterung eine etwas grössere Eiweisszersetzung oder eine etwas grössere Abspaltung von Amidostickstoff vor sich ging.

Beide übrigens unwesentliche Differenzen kommen, unserer Ansicht nach, bei der von uns behandelten Frage der Verdaulichkeit des Margarins im Vergleiche zur Naturbutter nicht weiter in Betracht.

Um zu ersehen, ob der mit dem Kothe abgegangene Eiweissstickstoff im Magensafte und in der Pancreaslösung löslich (verdaulich) sei, haben wir den Eiweissstickstoff der

Digitized by Google

vier Perioden nach Stutzer in verdauliche und unverdauliche Stickstoffverbindungen geschieden.

Von dem Eiweissstickstoff erwiesen sich in den vier Perioden bei der künstlichen Verdauung:

	Periode							
	I	II	III	IV	I	II	III	IV
	in Grammen				in Percenten			
Verdaulich..	0·083	0·096	0·132	0·145	30·93	33·25	28·81	36·78
Unverdaulich	0·187	0·194	0·328	0·250	69·07	66·75	71·19	63·22

Wenngleich aus dieser Tabelle einerseits resultirt, dass in allen Perioden der unverdauliche (ausgeschiedene) Eiweissstickstoff den verdaulichen bei weitem übertrifft, so ersieht man doch anderseits, dass in allen vier Perioden noch ein bedeutender Antheil von im Magensaft- und in der Pancreaslösung verdaulichen Eiweisssticksoff excernirt wurde. Meissl, ebenso Kornauth und Arche haben in ihren Arbeiten »Über den Stoffwechsel des Schweines« ebenfalls von dem Eiweissstickstoff des Kothes eine verhältnissmässig hohe Verdaulichkeitsziffer gefunden, und Meissl gab einer auch bei unseren Versuchen naheliegenden Vermuthung Raum, dass nur infolge des raschen Durchgehens der Nahrung durch den Magen und Darm unverdautes Eiweiss mit dem Kothe abginge.

Berechnen wir nunmehr auf Grund der angeführten Daten die Verdaulichkeitscoëfficienten, respective die Ausnützung des Futters in den einzelnen Perioden, und zwar einfach in der Weise, dass zwischen Futter und Koth die Differenz gebildet wird, so resultirt folgende Tabelle:

[1] »Die landwirthschaftlichen Versuchs-Stationen«, Bd. XL, 1892.

Digitized by Google

Tabelle über die Ausnützung des Futters.

Periode		Organische Substanz	Rohprotein	Rohfett	Rohfaser	N-freie Stoffe	Asche	Sand
		Gramme						
I	Nahrung	112·72	26·22	52·12	0·04	32·00	2·34	—
	Koth	7·50	1·68	0·79	4·01		0·91	0·11
	Verdaut	105·22	24·54	51·33	28·03		1·43	—
	Procente verdaut.	93·3	93·6	98·4	87·4		61·1	—
II	Nahrung	85·88	17·92	42·14	0·03	24·07	1 72	—
	Koth	6·85	1·81	0·86	3·01		1·09	0·08
	Verdaut	79·03	16·11	41·28	20·09		0·63	—
	Procente verdaut.	92·00	89·9	97·9	83·3		36·6	—
III	Nahrung	102·56	16·43	36·84	0·03	47·64	1·62	—
	Koth	6·30	2·87	1·05	1·43		0·88	0·07
	Verdaut	96·20	13·57	35·79	46·24		0·74	—
	Procente verdaut.	93·8	82·5	97·1	96·5		45·7	—
IV	Nahrung	97·31	16·53	37·36	0·05	41·87	1·50	—
	Koth	5·69	2·50	1·22	0·95		0·94	0·08
	Verdaut	91·62	14·03	36·14	40·97		0·56	—
	Procente verdaut.	94·1	84·8	97·3	97·7		37·3	—

Die Ergebnisse obiger Tabelle zeigen zunächst, dass die Verdaulichkeitsziffer der einzelnen Nährstoffe durchwegs eine hohe und für alle Perioden eine ziemlich gleichartige ist.

Die Anwesenheit von sehr geringen Sandmengen im Kothe, und zwar in allen Perioden, trotzdem das Futter überall sandfrei war, ist eine Erscheinung, die schon vielfach bei Fütterungsversuchen von anderen Forschern constatirt wurde.

Vermuthlich dürfte der Hund beim Herumlaufen im Laboratorium, insbesondere aber im Hofe mit seiner Schnauze den Boden berührt haben, wodurch dann leicht bei der Gewohnheit

Digitized by Google

des Hundes, seine Schnauze zu belecken, Sandtheilchen verschluckt sein konnten.

Bei unseren Berechnungen haben wir den Sandgehalt gar nicht in Betracht gezogen. Für uns ist besonders die Thatsache wichtig, dass der Verdauungscoëfficient von Rohfett ganz ausserordentlich hoch ist.

Die sehr geringe Differenz zwischen den Perioden III und IV, welche einen höheren Verdauungscoëfficienten für die Margarinperiode liefert, kann man ohne Weiteres vernachlässigen und annehmen, dass die Ausnützung des Fettes in beiden Perioden vollständig gleich war.

Bei den Perioden I und II ist eine geringe Differenz zu Gunsten der Naturbutter zu bezeichnen, die aber ebenfalls in den Grenzen der Versuchsfehler liegt, so dass die erhaltenen Zahlen auch in diesen Perioden für eine gleiche Verdaulichkeit der beiden Fette sprechen.

Wir gelangen somit auf Grund unserer vergleichenden Fütterungsversuche zu dem Ergebnisse, dass unter gleichen Verhältnissen ganz reines Margarin dieselbe Verdaulichkeit und denselben Nährwerth wie ganz reine Naturbutter besitzt.

Als Gesammtresultat ergibt sich, dass, um zu verlässlichen Schlüssen über die Verdaulichkeit und den Nährwerth bei Naturbutter und Margarin zu gelangen, ausschliesslich reine Materialien verwendet werden müssen. Des Weiteren sollen die Perioden nicht kurz gewählt, sondern zum mindesten auf eine Dauer von acht Tagen ausgedehnt und die Versuche unter denselben Cautelen und den natürlichen Lebensverhältnissen des Versuchsthieres angepasst, durchgeführt werden.

Endlich dürfen die täglich zu verfütternden Fettmengen die Grenzen der Verdauungsfähigkeit des Versuchsobjectes nicht überschreiten.

Bei genauer Einhaltung aller dieser Bedingungen gelangt man zu dem Ergebnisse, dass das reine Margarin den gleichen Verdaulichkeitscoëfficienten und gleichen Nährwerth wie reine Naturbutter besitzt.

Digitized by Google

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIII. BAND. IV. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

OCT 2 1895

IX. SITZUNG VOM 5. APRIL 1894.

Der Vorsitzende gibt Nachricht von dem am 17. März l. J. erfolgten Ableben des inländischen correspondirenden Mitgliedes dieser Classe, Herrn Regierungsrath Prof. Dr. Gustav Adolph Weiss in Prag.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Der Secretär legt das erschienene Heft VIII—X (October bis December 1893), Abtheilung I, und das Heft IX—X (November und December 1893), Abtheilung II. a., des 102. Bandes der Sitzungsberichte, ferner das Heft II (Februar 1894) des 15. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Der Magistrat der k. k. Reichshaupt- und Residenzstadt Wien spricht der kaiserl. Akademie den Dank aus für das demselben übermittelte Gutachten über den neuesten Stand der Blitzableiterfrage.

Herr Prof. Dr. V. Hilber in Graz dankt für die ihm zu einer zweiten geologischen Forschungsreise nach Thessalien und Macedonien bewilligte Subvention; desgleichen dankt Herr Custos Dr. Günther Ritter Beck v. Mannagetta für die ihm bewilligte Reisesubvention zur Durchführung seiner botanischen Forschungen im nordwestlichen Theile der Balkanhalbinsel.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. C. Freiherr v. Ettingshausen übersendet eine Arbeit aus dem phyto-paläontologi-

Digitized by Google

schen Institute der k. k. Universität in Graz: »Über atavistische Blattformen des Tulpenbaumes«, von Adolf Noé v. Archenegg.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Das Potential der inneren Kräfte und die Beziehungen zwischen den Deformationen und den Spannungen in elastisch isotropen Körpern bei Berücksichtigung von Gliedern, die bezüglich der Deformationselemente von dritter, beziehungsweise zweiter Ordnung sind« (II. Theil), von Prof. Dr. J. Finger an der k. k. technischen Hochschule in Wien.
2. »Über die Unterkühlung von Flüssigkeiten« (II. Mittheilung), von Prof. Dr. O. Tumlirz an der k. k. Universität in Czernowitz.
3. »Zur Theorie der partiellen Differentialgleichungen erster Ordnung«, von Prof. Em. Czuber an der k. k. technischen Hochschule in Wien.
4. »Über die Integration der partiellen Differentialgleichungen erster Ordnung«, von A. J. Stodolkiewitz, Gymnasialprofessor in Plotzk (Polen).

Ferner legt der Secretär zwei versiegelte Schreiben behufs Wahrung der Priorität vor, und zwar:

1. Von Herrn Franz Müller in Siegenfeld, mit der Aufschrift: »Neuerung an Verkehrsmitteln«;
2. von Prof. Dr. A. Wassmuth in Graz mit der Aufschrift: »Über die Anwendung des Princips des kleinsten Zwanges auf die Elektrodynamik«.

Herr Dr. Alfred Nalepa, Professor am k. k. Staatsgymnasium im IV. Bezirke in Wien, übersendet eine vorläufige Mittheilung: »Eine neue Phytoptiden-Gattung«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine von Herrn Prof. Dr. R. Přibram übersandte Arbeit aus dem

Digitized by Google

chemischen Laboratorium der Universität zu Czernowitz: »Zur Kenntniss des Resacetophenons«, von A. Wechsler.

Ferner überreicht Herr Hofrath Lieben zwei von Herrn Prof. Dr. Guido Goldschmiedt übersendete Arbeiten aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag:

1. »Über einige Derivate der Veratrumsäure und des Veratrols«, von Dr. Wilhelm Heinisch.
2. »Über die trockene Destillation des Kalksalzes der Diäthylprotocatechusäure«, von Dr. Wilhelm Heinisch.

Endlich überreicht Herr Hofrath Lieben eine von dem Director der Versuchsanstalt für Photographie, Herrn J. M. Eder, eingesandte Arbeit des Herrn Eduard Valenta: »Über die Löslichkeit des Chlor-, Brom- und Jodsilbers in verschiedenen anorganischen und organischen Lösungsmitteln«.

Das w. M. Herr Prof. A. Schrauf überreicht eine in seinem Institute ausgeführte Arbeit des Herrn Adolf Stengel: »Über die Krystallform des Tetramethylbrasilin $[C_{16}H_{10}O_5(CH_3)_4]$«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. C. Toldt legt eine Abhandlung vor, betitelt: »Die Formbildung des menschlichen Blinddarmes und die *Valvula coli*«.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer überreicht eine Mittheilung des Herrn F. Hasenöhrl: »Über das quadratische Reciprocitätsgesetz«.

Herr Dr. Eduard Freiherr v. Haerdtl, Professor an der k. k. Universität zu Innsbruck, überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: »Entdeckung der Ursache der Nichtübereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtungen des Mondes«.

Digitized by Google

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Adamkiewicz, A., Tafeln zur Orientirung an der Gehirnoberfläche des lebenden Menschen bei chirurgischen Operationen und klinischen Vorlesungen. (Mit deutschem, französischem und englischem Text.) Zweite unveränderte Auflage. Wien, 1894; Folio.

Staggemeier,.A., First Part of the General-Maps for the Illustration of Physical Geography. (Contain five tables marked: I—V.) Copenhagen, 1893; Folio.

Digitized by Google

Über einige Derivate der Veratrumsäure und des Veratrols

von

Dr. **Wilhelm Heinisch.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

W. Merk[1] erhielt zum ersten Male bei der Einwirkung von starker Salpetersäure auf Veratrumsäure Nitroveratrumsäure in Form von langen gelben Nadeln, deren Natur er durch eine gut stimmende Analyse ausser allen Zweifel stellte. Bezüglich des Schmelzpunktes führt er jedoch an: »Über 100° erhitzt, zersetzt sie sich«, eine Angabe, die sich bei dem Dinitroveratrol in derselben Abhandlung in ähnlicher Form wiederfindet, indem es heisst: »Über 100° erhitzt, schmilzt es und verflüchtigt sich, indem es hiebei zersetzt wird«. Auch die Identität dieses Körpers belegt er durch eine genau stimmende Analyse.

Später nahmen Tiemann und Matsmoto[2] das Studium der Nitroveratrumsäure wieder auf, sagen jedoch nichts über deren Schmelzpunkt, und in einer folgenden Abhandlung von Matsmoto[3] sagt derselbe bloss über den Schmelzpunkt: »Die Nitroveratrumsäure krystallisirt in gelben Nadeln, welche sich bei hoher Temperatur zersetzen«. Ich konnte bei der Wiederholung des Versuches, nach den von den beiden letzteren Autoren angegebenen Darstellungsweisen, Nitroveratrumsäure sowohl, als auch Dinitroveratrol von ganz constantem Schmelzpunkte erhalten.

---

[1] Annalen, 108, 60.

[2] Berl. Ber., IX, 938.

[3] Berl. Ber., XI, 131.

Digitized by Google

5 *g* fein zerriebener Veratrumsäure wurden mit 45 cm^3 Salpetersäure 5—6 Stunden stehen gelassen. Dann wurde am Wasserbade vorsichtig erwärmt, unter steter Achtnahme auf den Zeitpunkt, in dem sich Alles löst, um dann mit dem Erwärmen aufzuhören und die Bildung von Mono- und Dinitroveratrol möglichst zu vermeiden. Gleich nach stattgefundener Lösung erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei, der abfiltrirt und mit kaltem Wasser wiederholt von der anhaftenden Salpetersäure gewaschen wurde, worauf durch Digeriren mit verdünntem Ammoniak die darin unlöslichen, nebenher entstehenden nitrirten Veratrole abgetrennt wurden. Durch Ansäuern mit Salzsäure wird aus dem Filtrate die Nitroveratrumsäure ausgefällt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem weingeisthaltigem Wasser wurde deren Schmelzpunkt constant bei 187 bis 188° gefunden.

Die beim Nitriren der Veratrumsäure gebildeten, in Ammoniak unlöslichen Producte wurden durch fractionirte Krystallisation in zwei Partien getrennt; die eine schmolz constant bei 91° und ist also Mononitroveratrol, für das Matsmoto den Schmelzpunkt zu 95—96° angibt, und die andere schmolz constant bei 128°.

Tiemann und Matsmoto[1] haben bereits die Nitroveratrumsäure mit Zinn und Salzsäure reducirt; es ist ihnen auch gelungen, die Zinnchlorürdoppelverbindung der salzsauren Amidosäure analysenrein abzuscheiden, es gelang aber weder die Abscheidung der salzsauren, noch die Darstellung der freien Amidosäure. Ich habe die Reduction nach der von Limpricht angegebenen Methode ausgeführt. Beim Zugiessen der berechneten Menge stark salzsaurer Zinnchlorürlösung zu der fein zerriebenen und in wenig Wasser suspendirten Nitroveratrumsäure erwärmt sich der Kolbeninhalt immer mehr, bis plötzlich unter starkem Aufschäumen die Reaction eintritt. Aus dem Filtrate wurde nach dem Verdünnen mit Wasser das Zinn durch Schwefelwasserstoff vollkommen ausgefällt, dann wurde in einer Retorte im Kohlensäurestrom eingedampft und über Kalk im Vacuum stehen gelassen. Die zuerst anschiessenden

[1] Berl. Ber., XI, 35.

Digitized by Google

Krystalle wurden zur Darstellung und Analyse des Platindoppelsalzes benützt, das als krystallinischer gelber Niederschlag vom Schmelzpunkte 208° erhalten werden konnte.

Es ergaben 0·2445 *g* Substanz 0·2422 *g* Kohlensäure 0·0782 *g* Wasser, und 0·068 *g* Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $[C_6H_2(OCH_3)_2NH_2COOH+HCl]_2PtCl_4$
C	27·01	24·44
H	3·55	2·98
Pt.....	27·81	26·80

Wie aus dieser Zusammenstellung hervorgeht, stimmen die bei der Analyse gefundenen Zahlen durchaus nicht mit den Procentwerthen des erwarteten Doppelsalzes überein; hingegen entsprechen dieselben der Zusammensetzung des Platindoppelsalzes eines Amidoveratrols:

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_3(OCH_3)_2NH_2+HCl)_2PtCl_4$
C.....	27·01	26·74
H.....	3·55	3·34
Pt	27·81	27·44

Liegt dieses thatsächlich vor, so musste das Chlorhydrat mit Natronlauge zersetzbar sein und das mit Äther Ausschüttelbare wahrscheinlich die freie Base geben.

Dieser Vorgang wurde auch eingeschlagen, und nach wiederholtem Umkrystallisiren wurde der Schmelzpunkt der so in Form von feinen gelben Kryställchen rein erhaltbaren Base zu 80° gefunden.

0·1961 *g* derselben gaben 0·4496 *g* Kohlensäure und 0·1216 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3NH_2(OCH_3)_2$
C	62·53	62·74
H	6·89	7·19

Digitized by Google

Der noch übrige Theil der freien Base wurde nun in wasserfreiem Äther gelöst, mit trockenem Chlorwasserstoff das Chlorhydrat gefällt, vom Äther filtrirt und nach dem Trocknen im Exsiccator analysirt.

0·3147 *g* ergaben 0·2378 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OCH_3)_2NH_2.HCl$
Cl	18·63	18·73

Es hat also zweifellos bei der Reduction der Nitroveratrumsäure eine Abspaltung von Kohlendioxyd stattgefunden.

Es blieb nun noch übrig zu constatiren, ob das so aus Nitroveratrumsäure erhaltene Amidoveratrol identisch sei mit dem aus Mononitroveratrol durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure zu erhaltendem. Die Reduction des bei 91° schmelzenden Mononitroveratrols, welches als Nebenproduct bei der Nitrirung der Veratrumsäure gewonnen worden war, wurde, wie oben angegeben, ausgeführt; doch erwies sich die diesmal mit Natriumbicarbonat versuchte Zerlegung des Chlorhydrates der Base als sehr unzweckmässig, weil sich in Folge des Aufschäumens die Ätherschichte selbst nach tagelangem Stehen nur sehr schwierig abtrennen lässt; ein Übelstand, der beim Arbeiten mit einer sehr verdünnten Natronlauge leicht vermieden werden kann. Man braucht nur letztere vorsichtig zuzusetzen, so gelingt die Abscheidung der freien Base ohne Gefahr einer eventuellen Zersetzung aufs leichteste. Der nach dem Abdampfen des Äthers bleibende Rückstand bestand aus einer braunen, von Krystallnadeln durchsetzten Schmiere. Durch schwaches Erwärmen mit wenig Wasser konnte die Base ausgezogen werden und krystallisirte beim langsamen Verdampfen dieser wässerigen Lösung in schwach bräunlich gefärbten, sehr zarten Nadeln, die bei 81—82° schmolzen. Es ist also hier dasselbe Amidoveratrol erhalten worden wie bei der Reduction der Nitroveratrumsäure.

Da Herr Prof. Goldschmiedt eine grössere Quantität analysenreines Dinitroveratrol aus Veratrumsäure besass, so

Digitized by Google

veranlasste er mich, auch noch dieses in derselben Richtung zu studiren und zunächst zu entscheiden, ob das zuerst von Merk beim Nitriren von Veratrol erhaltene Dinitroveratrol, über das sich, wie bereits Eingangs erwähnt wurde, keine bestimmte Angabe (»über 100°«) des Schmelzpunktes findet, dann das von Tiemann und Matsmoto[1] beim Nitriren der Veratrumsäure erhaltene Dinitroveratrol (auch ohne nähere Angabe von Schmelzpunkt und Eigenschaften) und schliesslich das von Rossin[2] beim Nitriren der Metahemipinsäure erhaltene Dinitroveratrol (Schmelzpunkt 131—132°) identisch seien. Es wurde daher Dinitroveratrol, aus den drei genannten Substanzen dargestellt, bis zum constanten Schmelzpunkte umkrystallisirt, und dann wurde der Schmelzpunkt von allen dreien gleichzeitig mittelst eines genau geprüften Thermometers beobachtet. Es zeigte sich nun, dass alle drei Dinitroveratrole bei 128·2—128·3° schmolzen, somit als identisch angesehen werden dürfen.

Die Analyse des aus Veratrumsäure dargestellten Präparates hatte ergeben:

I. 0·2017 *g* Substanz lieferten 0·3112 *g* Kohlensäure und 0·0641 *g* Wasser.

II. 0·5531 *g* Substanz lieferten bei $B = 747$ *mm* und $t = 11°$, $V = 59·5$ *cm*³ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_2(OCH_3)(NO_2)_2$
	I	II	
C	42·07	—	42·11
H	3·53	—	3·50
N	—	12·59	12·28

Durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure und Zerlegung des Zinndoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff erhält man das Chlorhydrat des Diamidoveratrols, das aus alkoholischer Lösung durch Äther in Form von violetten Krystall-

[1] Berl. Ber., IX, 939.

[2] Monatshefte, 12, 491.

Digitized by Google

flitterchen gefällt wird. Eine sofort nach dem Trocknen ausgeführte Chlorbestimmung ergab nachstehendes Resultat:

0·2490 *g* Substanz ergaben 0·2786 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(OCH_3)_2(NH_2)_2 2HCl$
Cl.....	28·42	29·40

und eine nach zwei Tagen ausgeführte Chlorbestimmung ergab um 8% Chlor weniger als für zwei Moleküle Salzsäure sich berechnet. Als jedoch die Analyse mit einem wochenlang unterm Exsiccator aufbewahrten Material ausgeführt wurde, ergab sie folgende Zahlen:

0·2613 *g* Substanz ergaben 0·1810 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(OCH_3)_2(NH_2)_2HCl$
Cl.....	17·10	17·31

Das Diamidoveratrolchlorhydrat enthält also, frisch bereitet, zwei Moleküle Chlorwasserstoff, von denen eines so locker gebunden ist, dass es schon in der kürzesten Zeit sich abspaltet und ein Salz mit einem Moleküle Chlorwasserstoff zurücklässt.

Die Darstellung der freien Base in reinem Zustande gelang, wenigstens mit der geringen verfügbaren Menge des Chlorhydrates, nicht.

Fassen wir das Ganze noch einmal kurz zusammen, so ist hervorzuheben die Entstehung von Amidoveratrol statt der erwarteten Amidoveratrumsäure beim Reduciren der Nitroveratrumsäure mit Zinnchlorür und Salzsäure, dann die Identität der von Merk, Tiemann-Matsmoto und von Rossin auf verschiedenen Wegen erhaltenen Dinitroveratrole und die Eigenschaft des Diamidoveratrols, mit einem und mit zwei Molekülen Chlorwasserstoff ein Chlorhydrat zu bilden.

Digitized by Google

Über die trockene Destillation des Kalksalzes der Diäthylprotocatechusäure

von

Dr. **Wilhelm Heinisch.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

Vor Kurzem habe ich mitgetheilt,[1] dass bei der trockenen Destillation des veratrumsauren Kalkes unter den flüchtigen Zersetzungsproducten vorzugsweise Veratrumsäuremethylester aufgefunden wird, dass mithin die Reaction in analoger Weise vor sich geht, wie seinerzeit an dem anissauren Kalke[2] beobachtet worden ist. Es erschien wünschenswerth zu untersuchen, ob eine aromatische Äthersäure mit höheren Alkylen ein ähnliches Verhalten zeigen werde, und da Herr Dr. J. Herzig mir eine ausreichende Menge Diäthylprotocatechusäure überliess, so habe ich diese Frage zunächst an dieser Substanz geprüft.

Die diesmal, da augenblicklich eine Kupferretorte nicht zur Verfügung stand, in einer Glasretorte ausgeführte trockene Destillation des Kalksalzes ergab eine viel geringere Ausbeute und dementsprechend viel grössere Mengen an zurückbleibender Kohle wie in der analogen früheren Untersuchung bei Anwendung einer ter-Meer'schen Retorte beobachtet wurde. 65 *g* des bis zum constanten Gewicht scharf getrockneten Kalksalzes gaben 13 *g* eines braunen, öligen, angenehm riechenden Destillates, das sofort mit Kalilauge und Äther geschüttelt wurde. Die gut

[1] Monatshefte, XIV, 455.

[2] Monatshefte, III, 126.

Digitized by Google

getrocknete Ätherlösung ergab nach dem Abdampfen des Äthers 5 *g* eines flüssigen, braunen Rückstandes. Dieser wurde nun der Destillation unterworfen. Da ein constanter Siedepunkt nicht zu beobachten war, überdies im Destillate bald eine Ausscheidung feiner, bei 55° schmelzender Nädelchen erfolgte (der Schmelzpunkt des Diäthylprotocatechusäureesters liegt nach Herzig bei 56—57°), so wurde das ganze Destillat mit Kalilauge gekocht. Hierdurch musste der erwartete Ester verseift werden und dessen Anwesenheit indirect durch den Nachweis der entstandenen Diäthylprotocatechusäure sichergestellt werden. Das nicht verseifbare Product wurde im Wasserdampfstrome abdestillirt.

Die alkalische Lösung wurde angesäuert und mit Äther bis zur Erschöpfung ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des Äthers schoss aus dem Extracte ein Haufwerk feiner Nädelchen an, die von der nicht unbeträchtlichen Menge sie verunreinigender, brauner Mutterlauge erst durch wiederholtes Waschen mit kleinen Quantitäten Äther befreit und dann durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser in Form schneeweisser Nädelchen vom Schmelzpunkte 163° erhalten wurden. Dies stimmt mit dem von Herzig zu 165—166° angegebenen Schmelzpunkt so nahe, dass von einer Analyse der Krystalle Abstand genommen werden konnte und dass damit die Natur des oben besprochenen Esters als Diäthylprotocatechusäureäthylester unzweifelhaft erwiesen ist.

Es blieb nun noch der aus dem verseiften Gemenge mit Wasserdampf abdestillirte Antheil zu untersuchen. Derselbe wurde mit Äther ausgeschüttelt, getrocknet und ging von 220—250° in Form eines gelblichen Öles über, das, nachdem bei der vorigen Untersuchung in der analogen Partie Veratrol gefunden worden war, Diäthylbrenzcatechin sein sollte. Der gefundene Wasserstoffgehalt stimmte auch auf diese Annahme, der jedoch um mehr als 2% zu hoch sich ergebende Kohlenstoffgehalt und die ein weiteres Fractioniren nicht mehr zulassende, geringe Menge an Material machten leider dessen genaue Identificirung mit dem aller Wahrscheinlichkeit nach vorliegenden Diäthylbrenzcatechin nicht gut möglich. Das Product gab keine Eisenreaction. Es gelang hingegen sehr gut,

Digitized by Google

das zu erwartende Monoäthylbrenzcatechin aus dem in Alkali löslichen Theile des ursprünglichen Destillates nachzuweisen, indem dieser angesäuert und mit Äther extrahirt wurde. Die nach dem Abdampfen des Äthers übrig bleibende Flüssigkeit ging der Hauptmenge nach von 220—240° über. Es wurde neuerdings fractionirt und die von 240—241° übergehende, ölige Flüssigkeit zur Analyse genommen.

0·3227 *g* Substanz ergaben 0·8205 *g* Kohlensäure und 0·2097 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4\{^{OC_2H_5}_{OH}$
C.....	69·34	69·57
H.....	7·22	7·24

Das so erhaltene, meines Wissens bisher noch nicht dargestellte Monoäthylbrenzcatechin repräsentirt sich als schwach gelblich gefärbtes, in Wasser untersinkendes, darin nicht sich auflösendes Öl, das jedoch leicht gelöst wird durch Zusatz von wenig Alkohol. Setzt man einen Tropfen Eisenchlorid zu dieser Lösung, so wird dieselbe vorübergehend grün gefärbt, um dann rasch einer braunen Färbung Platz zu machen. Zusatz von etwas Natriumcarbonat verwandelt diese Färbung in schmutzig violette Reactionen, die an die des Guajacols und des Brenzcatechins lebhaft erinnern, nur dass sie bei letzterem in viel intensiverem Grade zu beobachten sind.

Untersuchung des kohligen Rückstandes.

Derselbe wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, filtrirt und das Filtrat mit Äther extrahirt. Der getrocknete Ätherextract gab 1 *g* eines bei 240° übergehenden, rasch erstarrenden Öles, das auch überdies noch durch Schmelzpunkt (101°) und Eisenreaction als Brenzcatechin erkannt wurde.

Überblickt man also die gefundenen Resultate, so ist die Bildung des Äthylesters, der als Kalksalz angewendeten Äthyläthersäure — und zwar geschieht diese Bildung in

Digitized by Google

überwiegendem Antheile — von Interesse. Die nebenhergehende Bildung von Monoäthylbrenzcatechin, das vermuthlich ebenfalls gebildete Diäthylbrenzcatechin, sowie endlich das im Destillationsrückstande nachgewiesene Brenzcatechin erinnern lebhaft an die Verhältnisse, wie sie bei der trockenen Destillation des veratrumsauren Kalkes beobachtet werden konnten.

Digitized by Google

Zur Kenntniss des Resacetophenons

von

A. Wechsler.

Aus dem chemischen Universitätslaboratorium des Prof. R. Přibram in Czernowitz.

Das Dioxyacetophenon (Resacetophenon) wurde gelegentlich der Einwirkung von Resorcin auf Eisessig bei Gegenwart von Chlorzink von M. Nencki und N. Sieber[1] gewonnen. Die Ketonnatur dieser Substanz, die mit dem allerdings bisher nicht dargestellten Monacetylresorcin isomer ist, glaubten diese beiden Forscher aus dem Verhalten gegen alkoholische Natronlösung nachgewiesen zu haben, die keine Abspaltung des Essigsäurerestes bewirkte. Auch gelang es ihnen, durch Erhitzen des Resacetophenons mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler noch eine zweite Acetylgruppe einzuführen. Diese zweite Acetylgruppe erwies sich aber als leicht verseifbar. Das von Malin[2] durch Einwirkung von Chloracetyl auf Resorcin bei 100° gewonnene Diacetylresorcin, mit dem das acetylirte Resacetophenon von Nencki und Sieber isomer ist, erwies sich in physikalischer und chemischer Hinsicht von letzterem verschieden.

Nencki und Sieber haben ferner das Mononitroproduct des Resacetophenons dargestellt und die Oxydation des letzteren mit Chromsäure in der Absicht vorgenommen, um zu einer Dioxybenzoësäure zu gelangen. Letztere Reaction wäre

---

[1] Journ. f. pr. Ch. N. F. 23, p. 147.

[2] Ann. Ch. Pharm. *138*, 78.

Digitized by Google

nach Allem, was über die Oxydation der aromatischen Methylketone bekannt ist, zu erwarten gewesen; indess gelang ihnen aus der Reactionsmasse nur Essigsäure neben unverändertem Resacetophenon zu isoliren.

Seit der Publication von Nencki und Sieber (1881) hat sich Niemand mit diesem Gegenstande befasst; auch Herzig und Zeisel,[1] die in den letzten Jahren die Phenole und ihre Derivate in Bezug auf ihr desmotropes Verhalten eingehend studirten, tangirten das Gebiet der Oxyacetophenone nicht. Ich glaube demnach mit dem weiteren Studium des Resacetophenons mich beschäftigen zu dürfen, umsomehr als die Frage, ob in dieser Substanz der Acetylrest als Ester- oder Ketongruppe gebunden vorkommt, nach den Untersuchungen von Nencki und Sieber nicht als definitiv beantwortet angesehen werden darf.

Wenn es mir bisher auch noch nicht gelang, die Constitution des Resacetophenons vollständig aufzuklären, so will ich doch mit meinen bezüglichen Erfahrungen nicht zurückhalten, um mir dieses Gebiet für die nächste Zeit ungestört zu wahren.

Bisher habe ich mit positivem Erfolge ein Bromid, das Diäthylproduct und das Oxim des Resacetophenons dargestellt und untersucht. Durch die Darstellung des Oxims glaube ich die Ketonnatur des Resacetophenons erwiesen zu haben.

Das zu den nachstehend beschriebenen Versuchen verwendete Resacetophenon wurde genau nach den Angaben von Nencki und Sieber dargestellt. Ich möchte in Ergänzung der Angaben von Nencki und Sieber bezüglich der Ausbeute, über welche sie nichts berichten, mittheilen, dass ich im Mittel mehrerer Darstellungen aus je 100 *g* Resorcin 58 *g* Resacetophenon erhielt. Den von diesen beiden Forschern beobachteten Dimorphismus des Resacetophenons beim Umkrystallisiren aus salzsäurehältigem Wasser habe ich ebenfalls beobachtet (Blättchen oder Nadeln); nur überzeugte ich mich, dass das Auftreten dieses Dimorphismus wesentlich mit der Concentration der Lösung zusammenhängt, da aus stärker verdünnten

[1] Monatsh. IX, X und XI.

Digitized by Google

Lösungen das Resacetophenon nur in feinen nadelförmigen Krystallen anschiesst.

Oxydation des Resacetophenons.

Ich versuchte das Resacetophenon, da in saurer Lösung nach Nencki und Sieber durch Chromsäure der Acetylrest abgespalten wird, die Bedingungen variirend, mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zu oxydiren. Es wurden 20 *g* in Wasser aufgeschwemmter reiner Substanz nach und nach mit einer Lösung von Kaliumpermanganat und Ätzkali versetzt. Die Menge Kaliumpermanganat entsprach dem Verhältnisse von 1 Molekül $C_8H_8O_3$ zu 2 Molekülen $KMnO_4$ und 2 Molekülen KOH. Das Reactionsgemisch entfärbte sich unter Abscheidung des Mangandioxyds rasch. In das Filtrat wurde behufs Zerlegung des etwa unzersetzten Resacetophenonkaliums Kohlensäure eingeleitet. Nach einiger Zeit fiel ein krystallinischer Körper aus, der nach Isolirung und Reinigung sich als unverändertes Resacetophenon erwies. (Schmelzpunkt 142—144° C., weinrothe Eisenreaction.) Das Filtrat wurde mit Äther erschöpft, der Rückstand aus der ätherischen Ausschüttelung abermals als Resacetophenon identificirt. Die wässerige, von der ätherischen Extraction zurückgebliebene Lösung wurde mit Schwefelsäure übersäuert, abermals mit Äther erschöpft und von demselben durch Abdestilliren befreit. Es hinterblieb ein geringer flüssiger Rückstand von saurer Reaction und stechendem Geruch. Auf Zusatz von Wasser schied sich eine kleine Menge harziger Substanz aus, deren Reinigung und weitere Identificirung nicht gelang.

Die saure wässerige Flüssigkeit wurde aus dem Ölbade bei 130° abdestillirt und das saure Destillat durch Behandlung mit Silberoxyd in das Silbersalz übergeführt; die Analyse deutet wesentlich auf Essigsäure.

0·2626 *g* des im Vacuum getrockneten Silbersalzes hinterliessen nach dem Glühen 0·1683 *g* metallischen Silbers.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $AgC_2H_3O_2$
Ag	64·09	64·67

Digitized by Google

Oxalsäure oder andere nicht flüchtige Säuren waren nicht nachweisbar.

Verseifung des Resacetophenons.

Nencki und Sieber haben beobachtet, dass eine alkoholische Dioxyacetophenonlösung mit alkoholischem Natron versetzt ein sofort in weissen Nadeln krystallisirendes Natronsalz, das aber an der Luft sich bald stark bräunt, bildet und dass desshalb die Natriumbestimmungen der mit Alkohol gewaschenen und im Exsiccator getrockneten Substanz keine übereinstimmenden Zahlen ergaben. Nach den Angaben dieser beiden Forscher schwankte der Natriumgehalt dieses Salzes zwischen den beiden Formeln

$$C_6H_3\begin{cases}OH\\COCH_3\\ONa\end{cases} \quad \text{und} \quad C_6H_3\begin{cases}ONa\\COCH_3\\ONa\end{cases}$$

Zur endgiltigen Entscheidung, ob der in das Resacetophenon eingetretene Acetylrest verseifbar sei, habe ich die Verseifung vorgenommen. Die isolirte Menge Essigsäure erwies sich jedoch als zu klein, so dass ich mich veranlasst fühlen könnte anzunehmen, dass diese kleine Menge Essigsäure lediglich der oxydirenden Wirkung des Ätzkalis ihre Bildung verdankt.

1·5 *g* des im Vacuum über Schwefelsäure scharf getrockneten Resacetophenons wurden in einer geschlossenen Druckflasche mit der 50-fachen Menge einprocentiger alkoholischer Kalilauge im Wasserbade einige Stunden hindurch erhitzt. Die Lösung färbte sich schwarzbraun. Dieselbe wurde bis zur Trockene behufs Entfernung des Alkohols verdampft, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen — zur Zerlegung des etwa gebildeten Resorcinkaliums und des Resacetophenonkaliums Kohlensäure eingeleitet und die Lösung mit Äther erschöpft. Der wässerige Rückstand wurde nach dem Verjagen des Äthers mit Schwefelsäure übersäuert und aus dem Ölbade bei 150°, so lange das Destillat noch sauer reagirte, destillirt. Bei der Titration des sauren Destillates wurden 24·9 *cm*³ Kalilauge vom Titer einer $^1/_{10}$-Normalkalilauge verbraucht, entsprechend 0·1494 *g* Essigsäure, wogegen die Theorie für das Monocetylresorcin 0·592 *g* Essigsäure erfordern würde.

Das bei vorstehender Titrirung gewonnene Kaliumsalz wurde mit Schwefelsäure zerlegt, die Säure aus dem Ölbade abdestillirt und in das Silbersalz übergeführt.

Digitized by Google

0·2857 *g* Silbersalz hinterliessen nach dem Glühen 0·1847 *g* metallischen Silbers.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $AgC_2H_3O_2$
Ag	64·65	64·67

Nicht flüchtige organische Säuren waren nicht nachweisbar.

Dibromresacetophenon.

Versetzt man eine essigsaure Lösung des Resacetophenons mit einer gesättigten Lösung von Brom in Essigsäure, so scheiden sich alsbald kleine, glänzende Kryställchen ab, die aus Essigsäure umkrystallisirt einen Schmelzpunkt von 173° bis 174° C. ergaben. Die beinahe farblosen Kryställchen färben sich an der Luft röthlich. Trotz eines grösseren Überschusses an Brom wurden immer nur zwei Atome Brom aufgenommen.

Die Analyse ergab:

I. 0·3125 *g* des getrockneten Bromides gaben beim Glühen mit Kalkoxyd und nachheriger Behandlung mit Silbernitrat 0·3770 *g* Silberbromid.

II. 0·3050 *g* getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter Silberspirale 0·3425 *g* Kohlensäure und 0·0581 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_6O_3Br_2$
	I.	II.	
Br.....	51·32	—	51·61
C	—	30·62	30·97
H	—	2·11	1·93

Oxim des Resacetophenons.

Das Oxim habe ich in der Art dargestellt, dass ich zu einer wässerigen Lösung von Hydroxylamin eine Lösung von Resacetophenon in überschüssiger Kalilauge langsam zufliessen liess. Dem Verhältnisse zwischen Hydroxylamin und Resacetophenon wurden die stöchiometrischen Zahlen von 3 Molekülen zu 1 Molekül zu Grunde gelegt. Nach kurzem Stehen schieden sich ganz kleine, schwach gelblichgrün gefärbte Krystalle ab,

Digitized by Google

die aus Wasser umkrystallisirt einen nicht ganz scharfen Schmelzpunkt von 198—200° C. (unter Zersetzung) ergaben. Eisenchlorid färbt ähnlich wie bei Resacetophenon, doch ist die Nuance mehr ins Braune.

Die Analyse ergab:

I. 0·2206 *g* trockener Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegtem Bleihyperoxyd 0·4604 *g* Kohlensäure und 0·1044 *g* Wasser.

II. 0·3750 *g* Substanz lieferten bei der Bestimmung nach Dumas 26·6 cm^3 feuchten Stickstoff bei 12° C. und 741·5 *mm* Barometerstand, entsprechend 0·3065 *g* Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_8O_2(NOH)$
	I.	II.	
C	56·93	—	57·48
H	5·25	—	5·39
N	—	8·17	8·38

Die Substanz stellt demnach das Monoxim des Resacetophenons dar. Hiemit ist die Ketonnatur desselben nachgewiesen.

Diäthylresacetophenon.

Dieser Körper wurde durch Wechselwirkung des Resacetophenonkaliums und Jodäthyls in alkoholischer Lösung dargestellt. Da ich mich bei einem Vorversuche überzeugt hatte, dass die Reaction selbst bei einem grösseren Überschusse an Jodäthyl in guter Ausbeute wesentlich nur ein Diäthylresacetophenon liefert, so konnte ich die Menge des Alkyljodides einschränken. Ich benützte demnach das Verhältniss von 1 Molekül Resacetophenon auf 4 Moleküle Jodäthyl und 4 Moleküle Ätzkali.

Die Darstellung erfolgte in nachstehender Weise: 30 *g* Resacetophenon wurden unter Zusatz von 23 *g* Ätzkali in 250 *g* absoluten Alkohols gelöst und zu dieser im Wasserbade erhitzten und durch einen Rückflusskühler gekühlten Lösung successive 63 *g* Jodäthyl langsam hinzutropfen gelassen. Nach mehrstündigem Erhitzen nahm die Reactionsflüssigkeit unter Braunfärbung eine neutrale Reaction an. Nun wurden nach

Digitized by Google

dem Abkühlen abermals 23 *g* Ätzkali und nochmals 63 *g* Jodäthyl unter denselben Bedingungen hinzugefügt. Nach abermaliger Erreichung des Neutralisationspunktes wurde das Reactionsgemisch durch Destillation aus dem Wasserbade vom Alkohol befreit, in Wasser aufgenommen und mit Äther extrahirt. Beim Abdunsten der ätherischen Ausschüttelung hinterblieben ein bis zwei Centimeter lange, nadelförmige, gipsähnliche, dem triklinen System angehörende Krystalle, über deren krystallographische Untersuchung demnächst in Groth's Zeitschrift für Krystallographie berichtet werden wird.

Aus den verwendeten 30 *g* Resacetophenon erhielt ich auf diese Art 25 *g* lufttrockenen Rohproductes. Die weitere Reinigung dieses Körpers konnte am einfachsten in der Art durchgeführt werden, dass die alkoholische Lösung durch Wasser gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt wurde.

Die Substanz schmilzt scharf bei 78° C.

Die Analyse ergab:

I. 0·2451 *g* trockener Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0·6195 *g* Kohlensäure und 0·1688 *g* Wasser.

II. 0·2561 *g* Substanz gaben im Zeisel'schen Methoxylapparate 0·5744 *g* Jodsilber, entsprechend 0·1099 *g* Äthoxyl.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_8H_6O(OC_2H)_2$
C	68·93	—	69·23
H	7·65	—	7 69
OC_2H_5	—	42·91	43·26

Das Diäthylresacetophenon ist in Wasser unlöslich; Eisenchlorid färbt die wässerige Ausschüttelung nicht. In freien Alkalien und Alkalicarbonaten ist das Diäthylresacetophenon ebenfalls unlöslich, löslich dagegen in Alkohol, Äther und Essigsäure. In essigsaurer Lösung addirt der Körper Brom; das Bromproduct scheidet sich krystallinisch aus. Von concentrirter Salpetersäure wird das Diäthylresacetophenon unter Grünfärbung gelöst.

Concentrirte Salzsäure führt das Diäthylresacetophenon bei höherer Temperatur in einen Farbstoff über.

Digitized by Google

Es wurden je 3 *g* Substanz mit je 50 cm^3 concentrirter Salzsäure in Glasröhren eingeschmolzen und zwei Tage hindurch im Ölbade bei 160° erhitzt. Der Inhalt färbte sich orangeroth. Beim Öffnen des Rohres war Druck nachweisbar, herrührend von abgespaltener Kohlensäure. Der Röhreninhalt besass einen chloroformartigen Geruch, welcher besonders nach Absättigung der Salzsäure zum Vorschein kam; am Boden war eine braun gefärbte Substanz abgeschieden.

Trennungen, die ich zu dem Zwecke unternahm, um etwa vorhandene indifferente und saure Substanzen zu fassen, ergaben ein negatives Resultat. Ich bekam nur eine äusserst geringe Menge einer indifferenten, vielleicht esterartigen, angenehm riechenden Flüssigkeit, während organische Säuren nicht aufzufinden waren.

Das Hauptproduct der Reaction war das am Boden sich abscheidende rothbraune Pulver, dessen Nichtauflösbarkeit in Carbonaten und seine leichte Löslichkeit in Alkalien auf den Phenolcharakter hindeutet. Die Lösung dieses rothbraunen Körpers in Alkalien besitzt eine schöne weinrothe Farbe; aus dieser Lösung fällt selbst Kohlensäure den Körper unverändert aus.

Behufs Reinigung dieses Farbstoffes wurde derselbe in Kalilauge aufgelöst, mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag in Alkohol aufgenommen und der Alkohol langsam verdunstet. Diese Reinigungsmethode wurde einigemal wiederholt; trotzdem erhielt ich stets nur einen amorphen, cantharidengrünen, glänzenden Überzug in der Schale, der beim Verreiben ein braunes amorphes Pulver ergab. Da es mir mit Hilfe der gewöhnlichen Lösungsmittel nicht gelang, den Körper krystallisirt zu erhalten, somit keine Gewähr für die Einheitlichkeit und Reinheit desselben hatte, so habe ich vorderhand von der Ausführung der Analyse Umgang genommen; ich bemerke nur kurz, dass sich der Farbstoff bei der qualitativen Untersuchung als chlorfrei erwies.

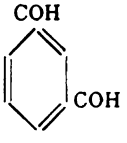
Noch möchte ich kurz einiger minder wichtiger Ergebnisse meiner Untersuchung des Resacetophenons Erwähnung thun. Die Einwirkung reducirender Agentien wie Natriumamalgam in saurer und alkalischer Lösung, Zink in saurer Lösung

Digitized by Google

und Jodwasserstoff in der Absicht ausgeführt, einen secundären Alkohol, respective ein Äthylresorcin darzustellen, scheiterten sämmtlich, da ich ausser einem wenig zur weiteren Bearbeitung einladenden schmierigen Harze kein greifbares Reactionsproduct isoliren konnte.

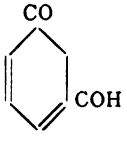
Die Darstellbarkeit des Oxims des Resacetophenons im Vereine mit der von Nencki und Sieber gefundenen und durch meine Versuche bestätigten Nichtabspaltbarkeit der Acetylgruppe durch verseifende Mittel stellen die Ketonnatur dieses Körpers ausser Zweifel. Eine weitere Bestätigung der Ketonauffassung des Resacetophenons ergibt sich aus der in alkalischer Lösung vor sich gehenden Bildung des Diäthylproductes.

Die Äthoxylbestimmung des Diäthylresacetophenons ergab, wie aus Vorhergehendem ersichtlich ist, die Anwesenheit zweier Äthoxylgruppen, demgemäss die beiden Äthylgruppen an Stelle der beiden Hydroxylwasserstoffe im Resacetophenon eingetreten sein müssen. Dieser Thatsache entsprechend würde sich nun das Diäthylresacetophenon und somit auch das Resacetophenon selbst von der ursprünglichen »bitertiären« Form des Resorcins:



ableiten.

Anderseits wäre man geneigt, dem Resacetophenon die »secundär-tertiäre« Form des Resorcins:



zu Grunde zu legen, welche dadurch, dass sie eine Keton- und eine Hydroxylgruppe enthält, vollständig nur die Darstellbarkeit der Monacetyl- und die Nichtdarstellbarkeit der Diacetylverbindung erklärt.

Digitized by Google

Dieser Auffassung einer »secundär-tertiären« Form des Resacetophenons widerspricht aber nicht nur die Constitution des von mir dargestellten Diäthylresacetophenons, sondern auch die Thatsache, dass im Allgemeinen die Desmotropie der Phenole nur in alkalischer Lösung zur Geltung kommt, wogegen das Resacetophenon und das Monacetylresacetophenon gerade in stark saurer Lösung entstanden sind.

Sollte es mir in der Folge gelingen, die zweite Acetylgruppe in das Resacetophenon einzuführen, so würde dieser bisher allerdings unerklärt gelassene Widerspruch beseitigt werden können.

Digitized by Google

Über die Löslichkeit des Chlor-, Brom- und Jodsilbers in verschiedenen anorganischen und organischen Lösungsmitteln

von

Eduard Valenta.

Aus dem photochemischen Laboratorium der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien.

Obwohl die Löslichkeit der Silberhaloidverbindungen schon zu wiederholtenmalen in verschiedener Richtung den Gegenstand eingehender Untersuchungen bildete, fehlen doch gerade jene Daten, welche auf das Auflösungsvermögen der wichtigsten Lösungsmittel für Chlor-, Brom- und Jodsilber Bezug haben und von Belang für die Beurtheilung der verschiedenen Fixirungsprocesse in der Photographie wären.

Die Umsetzungsgleichungen von Natriumthiosulfat mit den Silberhaloidsalzen lassen andere Löslichkeitsverhältnisse voraussetzen, als dies de facto dem experimentell ermittelten Auflösungsvermögen dieses Körpers für die genannten Verbindungen entspricht. Ähnliches gilt vom Cyankalium und von den Rhodaniden etc.

Dies war der Grund, welcher mich veranlasste, eine Reihe von Löslichkeitsbestimmungen des Chlor-, Brom- und Jodsilbers in wässerigen Lösungen von Natriumthiosulfat, Ammoniumthiosulfat, Natriumsulfit, Ammoniumsulfit, Ammoniumcarbonat, Ammoniak, Cyankalium, Rhodanammonium, Rhodancalcium, Rhodanbarium, Rhodanaluminium, ferners Thiocarbamid und Thiosinamin anzustellen.

Digitized by Google

Lösungsmittel	Concentration	100 g Lösung vermögen aufzulösen Grammen: AgCl	AgBr	AgJ	Anmerkungen
Natriumthiosulfat ..	1 : 100	0·40	0·35	0·03	Die Bestimmungen wurden bei 20° C. gemacht.
»	5 : 100	2·00	1·90	0·15	
»	10 : 100	4·10	3·50	0·30	
»	15 : 100	5·50	4·20	0·40	
»	20 : 100	6·10	5·80	0·60	
Ammoniumthiosulfat	1 : 100	0·57	—	—	Für Brom- und Jodsilber ergab sich ein ähnliches Auflösungsvermögen wie bei Natriumthiosulfat.
»	5 : 100	1·32	—	—	
»	10 : 100	3·92	—	—	
Natriumsulfit	10 : 100	0·44	0·04	0·01	25° C.
»	20 : 100	0·95	0·08	0·02	
Ammoniumsulfit ...	10 : 100	Spuren			
Ammoniumcarbonat	10 : 100	0·05	—	—	
Ammoniak	3 proc.	1·40	—	—	
»	15 »	7·58	—	—	
—	—	—	—	—	
Magnesiumchlorid .	50 : 100	0·50	—	—	
Cyankalium.....	5 : 100	2·75	6·55	8·23	25° C.
Rhodanammonium .	5 : 100	0·08	0·21	0·02	20° C.
»	10 : 100	0·54	2·04	0·08	
»	15 : 100	2·88	5·30	0·13	
Rhodankalium.....	10 : 100	0·11	0·73		25° C.
Rhodancalcium	10 : 100	0·15	0·53	0·03	
Rhodanbarium.....	10 : 100	0·20	0·35	0·02	
Rhodanaluminium..	10 : 100	2·02	4·50	0·02	
Thiocarbamid	10 : 100	0·83	1·87	0·79	25° C.
Thiosinamin	1 : 100	0·40	0·08	0·008	
»	5 : 100	1·90	0 35	0·05	
»	10 : 100	3·90	0·72	0·09	

Wenn man die obige Tabelle näher betrachtet, so wird es auffallen, dass das Auflösungsvermögen des Natriumthiosulfates in wässerigen Lösungen gegenüber Chlor-, Brom-

Digitized by Google

und Jodsilber ein so verschiedenes ist. Dies entspricht keinesfalls jenen Zahlen, welche sich hiefür aus den Umsetzungsgleichungen

$$3\,Na_2S_2O_3 + 2\,AgCl\,(Br, J) = Ag_2S_2O_3 . 2\,Na_2S_2O_3 + 2\,NaCl\,(Br, J)$$

berechnen lassen. Es setzt sich vielmehr das Jodsilber bei mittleren Temperaturen (18—24° C.) selbst bei mehrtägigem Digeriren mit überschüssigem Natriumthiosulfat in wässeriger Lösung nur zum Theile in das lösliche Thiosulfat-Doppelsalz um, und desshalb vermögen Lösungen von Natriumthiosulfat nur ungefähr den zehnten Theil Jodsilber gegenüber Brom- und Chlorsilber aufzulösen. Dagegen zeigte es sich, dass Chlor- und Bromsilber ungefähr dieselbe Löslichkeit in Natriumthiosulfatlösungen besitzen.

Die angeführten Resultate stimmen auch vollkommen mit den in der photographischen Praxis gemachten Erfahrungen, die leichtere oder schwerere Fixirbarkeit von Brom-, respective Jodsilberplatten betreffend, überein.

Analog demjenigen des Natriumthiosulfates ist das Verhalten des Ammoniumthiosulfates gegen Silberhaloidsalze, jedoch bleiben die Löslichkeitszahlen, welche ich mit diesem Körper erhalten habe, etwas hinter jenen des Natriumthiosulfates zurück, was seinen Grund in dem Umstande hat, dass das käufliche sogenannte »reine Ammoniumthiosulfat«[1] stets etwas zersetzt ist.

Das Natriumsulfit, dessen Lösungsvermögen für Chlorsilber zuerst Svensson[2] erkannte und welches als Fixirmittel für Chlorsilberbilder von Abney[3] verwendet wurde, zeigt in der That in concentrirten Lösungen ein ziemlich gutes Auflösungsvermögen für Chlorsilber, ist jedoch zehnmal weniger wirksam als Natriumthiosulfat; Brom- und Jodsilber werden

---

[1] Das von mir verwendete Ammoniumthiosulfat wurde von Dr. Th. Schuchardt in Görlitz als »chemisch rein« bezogen. Spiller (Phot. Arch., 1868, S. 63) und später Labarre (Phot. Arch., 1892, S. 374) empfahlen dieses Salz als Ersatz des Fixirnatrons für die Zwecke des Photographen wegen seiner grösseren Löslichkeit, jedoch bietet dasselbe keinerlei nennenswerthe Vortheile.

[2] Gmelin, Handb. d. Chemie, III. Bd. (1875), S. 968.

[3] Eder, Jahrb. f. Photogr. f. 1887, S. 39 u. 314.

Digitized by Google

nur in Spuren gelöst. Ammoniumsulfit steht bezüglich seines Lösungsvermögens für Silberhaloidsalze hinter dem Natriumsulfit zurück. Ein sehr schlechtes Lösungsmittel ist auch das Ammoniumcarbonat; dasselbe löst wässerig Chlorsilber nur sehr wenig, Brom- und Jodsilber gar nicht auf.

Das Lösungsvermögen des wässerigen Ammoniaks für Chlorsilber wurde von Pohl, Hager u. A. bestimmt.

Die Resultate der von mir gemachten Versuche stimmen mit diesen Zahlen ziemlich überein. Das Ammoniak ist demzufolge ein gutes Lösungsmittel für Chlorsilber; als Fixirmittel zu photographischen Zwecken ist dieser Körper aber nur schlecht verwendbar, weil es in jenen Concentrationen, in denen es sehr wirksam ist, Bildschichten und Papiere angreift.

Von den Metallchloriden, welche mit Chlorsilber lösliche Doppelverbindungen geben, ist insbesondere das Magnesiumchlorid zu erwähnen, weil dasselbe von Liesegang[1] als Fixirmittel für Chlorsilberbilder empfohlen wurde. Jedoch ist das Lösungsvermögen[2] des Magnesiumchlorides mit jenem von Natriumhyposulfit nicht zu vergleichen, indem eine concentrirte Chlormagnesiumlösung (1 : 2) kaum mehr Chlorsilber aufzunehmen vermag als eine einprocentige Natriumthiosulfatlösung.

Das kräftigste aller Lösungsmittel ist unzweifelhaft das Cyankalium, welches insbesondere desswegen bemerkenswerth erscheint, weil es Chlor-, Brom- und Jodsilber rasch löst. Bemerkenswerth ist die Thatsache, dass auch bei diesem Lösungsmittel das Auflösungsvermögen, welches sich aus der Gleichung:

$$2KCN + AgCl(Br, J) = KCN.AgCN + KCl(Br, J)$$

ergibt, nicht mit dem durch Versuche ermittelten übereinstimmt.

Das Cyankalium verhält sich entgegengesetzt dem Natriumthiosulfat; während bei diesem das Auflösungsvermögen der Reihe Chlor-, Brom-, Jodsilber entsprechend abnimmt, nimmt dasselbe bei Cyankalium zu. Das Cyankalium besitzt das

---

[1] Phot. Arch., 1890, S. 76.

[2] Vergl. auch Hahn, Löslichkeitstabellen für Chlorsilber in Salzlösungen.

Digitized by Google

grösste Auflösungsvermögen für Jodsilber, das geringste für Chlorsilber, wie die in der Tabelle stehenden Zahlen zeigen. Es ist desshalb bekanntlich für jodsilberhältige Schichten das am raschesten und kräftigsten wirkende Fixirmittel, welches im geringen Überschusse Jodsilber löst, während bei Verwendung von Natriumthiosulfat in diesem Falle ein bedeutender Überschuss des Lösungsmittels erforderlich ist, um eine vollkommene Fixage zu erzielen.

Die Rhodanide lösen die Silberhaloidverbindungen nach der Gleichung:

$$CNSK + AgCl(Br, J) = AgCNS + KCl(Br, J)$$
$$AgCNS + KCNS = KCNS.AgCNS,$$

wobei, wie aus den in der Tabelle angeführten Zahlen zu ersehen ist, ebenso wie dies beim Natriumthiosulfat der Fall ist, das Jodsilber nur zum geringsten Theile diesen Umsetzungsprocess eingeht; auch das Chlorsilber zeigt ein ganz anomales Verhalten; das grösste Löslichkeitsvermögen besitzen die wässerigen Lösungen der Rhodanide für Bromsilber.

Auffallend ist das Verhalten von sehr verdünnten Lösungen der Rhodanide gegen Silberhaloidsalze. Die Löslichkeit dieser letzteren wird hier eine unverhältnissmässig geringere, was sich aus dem Umstande erklären lässt, dass die Rhodansalz-Silberrhodanide nur in concentrirten Lösungen als Doppelsalze bestehen, bei Zusatz von Wasser aber unter Abscheidung von unlöslichem Rhodansilber gespalten werden.

Von den neuester Zeit für die Zwecke des Photographen empfohlenen organischen Fixirmitteln wäre das Thiosinamin (Allylsulfoharnstoff) und das Thiocarbamid in Betracht zu ziehen. Das letztere ist ein sehr mässiges Lösungsmittel für die Silberhaloidsalze und dürfte in der photographischen Praxis nie zu einer Bedeutung gelangen. Das Thiosinamin ist dagegen, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, ein gutes Lösungsmittel für Chlorsilber; in dieser Beziehung kommt sein Lösungsvermögen fast jenem des Natriumthiosulfates gleich, während es gegenüber Brom- und Jodsilber weit hinter diesem Körper zurücksteht.

Digitized by Google

X. SITZUNG VOM 12. APRIL 1894.

Der Secretär legt das erschienene Heft VIII—X (October bis December 1893) des 102. Bandes, Abtheilung III der Sitzungsberichte vor, womit nun der Druck dieses Bandes in allen drei Abtheilungen vollendet ist.

Das Präsidium der Mathematischen Gesellschaft an der kaiserl. Universität in Moskau spricht den Dank aus für die Begrüssung dieser Gesellschaft zu ihrer 25jährigen Gründungsfeier.

Das c. M. Herr Director Th. Fuchs in Wien übersendet eine Abhandlung: »Über eine fossile *Halimeda* aus dem eocänen Sandsteine von Greifenstein«.

Herr Prof. Dr. L. Weinek, Director der k. k. Sternwarte in Prag, übermittelt weitere Fortsetzungen seiner neuesten Mondarbeiten.

Das w. M. Prof. Sigm. Exner legt eine Abhandlung von Herrn A. Kiesel in Wiesbaden vor, betitelt: »Untersuchungen zur Physiologie des facettirten Auges«.

Digitized by Google

XI. SITZUNG VOM 19. APRIL 1894.

Herr Prof. Dr. Filippo Zamboni, Privatdocent an der k. k. technischen Hochschule in Wien, übersendet ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität mit der Bezeichnung »Sterne«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. C. Toldt überreicht eine im anatomischen Institute der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit von Otto v. Aufschnaiter, betitelt: »Die Muskelhaut des menschlichen Magens«.

Das w. M. Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit von Dr. Konrad Natterer: »Chemische Untersuchungen im östlichen Mittelmeer« (IV. Abhandlung) als ein Ergebniss der IV., während des Sommers 1893 im ägäischen Meer stattgefundenen Tiefsee-Expedition S. M. Schiffes »Pola« (Schlussbericht).

Ferner überreicht Herr Hofrath Lieben drei weitere Arbeiten aus seinem Laboratorium, und zwar:

1. »Über die Oxydation normaler fetter Säuren«, von Robert Margulies.
2. »Über eine Synthese von Chinolin«, von Dr. Victor Kulisch.
3. »Über elektrolytische Bestimmung der Halogene«, von Dr. G. Vortmann.

Digitized by Google

Elektrolytische Bestimmung der Halogene

(I. Mittheilung)

von

G. Vortmann.

Aus dem k. k. Universitäts-Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben in Wien.

Während für die Bestimmung und Trennung der Metalle auf elektrolytischem Wege viele Methoden ausgearbeitet worden sind, lag bisher noch kein Verfahren vor, welches die Bestimmung eines der nichtmetallischen Elemente ermöglicht hätte. Wohl haben Luckow[1] und Ed. Whitefield[2] empfohlen, die Halogene auf indirectem Wege durch Elektrolyse der Silberverbindungen und Wägung des abgeschiedenen Silbers quantitativ zu bestimmen, aber diese Methode bietet, sowohl was Ersparniss an Zeit und Arbeit, als auch was Genauigkeit anbetrifft, vor der directen Wägung der Silberhalogenverbindungen keine Vortheile.

Schon vor längerer Zeit war ich bemüht, die Halogene dadurch elektrolytisch zu bestimmen, dass ich als Anode ein Silberblech anwandte, welches das Halogen unter Bildung von Halogensilber aufnehmen sollte. Es bildete sich allerdings die erwartete Silberverbindung, dieselbe haftete jedoch nicht genügend fest an der Elektrode und löste sich grösstentheils in Form käsiger Flocken ab. Erst vor kurzem gelang es mir durch

---

[1] Zeitschr. für analyt. Chemie, 1880, XIX, 11.

[2] Amer. Chem. J., 8, 421; Berl. Ber., 1887, Ref. 176.

Digitized by Google

Anwendung alkalischer Lösungen die Halogene derart mit dem Silber zu vereinigen, dass das Halogensilber eine dichte Masse bildete und auch beim Abspülen und Trocknen der Elektrode sich nicht ablöste.

Es lassen sich auf diese Weise Chlor, Brom und Jod quantitativ bestimmen. Ich will zunächst die Bestimmung des Jods beschreiben und einige Beleganalysen anführen, durch welche die Brauchbarkeit der Methode bewiesen wird.

Die Lösung des Jodids (ich wandte Jodkalium an) in Wasser wird mit einigen Grammen Seignettesalz, dann mit 10—20 cm^3 zehnprocentiger Natronlauge versetzt. Die Flüssigkeit, deren Gesammtvolum 100—150 cm^3 beträgt, befinde sich entweder in einer Krystallisirschale oder in einer Platinschale; im ersteren Falle wendet man als Kathode ein rundes Platinblech von etwa 5 *cm* Durchmesser an, im letzteren Falle dient die Schale selbst als Kathode. Als Anode verwende man eine runde Scheibe (5 *cm* Durchmesser) aus chemisch reinem Silberblech oder auch aus Feinsilber; in einigen Fällen benützte ich auch eine ebenso grosse, galvanisch mit Silber überzogene Platinscheibe. Zur Zersetzung genügt eine einzige Accumulatorzelle; die elektromotorische Kraft betrug also etwa zwei Volt; die während der Elektrolyse gemessene Stromstärke entsprach 0·03—0·07 Ampère. Sowie der Strom geschlossen wird, bedeckt sich die Anode mit einer dünnen, citronengelben Schicht von Jodsilber. Die Elektrolyse ist beendigt, wenn in einer Probe der Flüssigkeit kein Jod mehr nachweisbar ist. Besser aber ist es, nach Verlauf einiger Stunden die mit Jodsilber bedeckte Anode durch eine neue Anode zu ersetzen und die Elektrolyse so lange fortzuführen bis diese keine Gewichtszunahme mehr zeigt. Beträgt die Jodmenge mehr als 0·2 *g*, so ist das Auswechseln der Anode sogar nothwendig, da die mit Jodsilber bedeckte Anode sonst kein Jod mehr aufzunehmen vermag. Zur Ermittlung der Gewichtszunahme der Anode hebt man diese aus der Flüssigkeit heraus, spült sie mit Wasser, dann mit Alkohol ab, trocknet sie vorsichtig über einer Bunsen'schen Gasflamme und erhitzt dann allmälig stärker, bis das Jodsilber eine dunkelrothe Farbe angenommen hat. Ist das Blech der Anode dünn, so erhitzt man das Jodsilber, bis es geschmolzen ist;

Digitized by Google

hierauf lässt man sie zwischen zwei Uhrgläsern [1] im Exsiccator erkalten und wägt. Bei Anwendung einer Elektrode aus reinem Silber (oder eines mit Silber überzogenen Platinblechs) entspricht die Gewichtszunahme fast genau der aufgenommenen Jodmenge. Um letztere jedoch genau zu bestimmen, ist es nothwendig, auch die Gewichtszunahme der Kathode zu ermitteln.

Es wird nämlich durch den galvanischen Strom eine sehr geringe Menge des Silbers von der Anode gelöst und an der Kathode niedergeschlagen. Um die Gesammtmenge des gelösten Silbers zu fällen, muss man nach Entfernung der Silberanode eine Platinelektrode in die Flüssigkeit tauchen und den Strom noch etwa eine Stunde durch letztere hindurchgehen lassen, und dann erst die Kathode waschen, trocknen und wägen. Die Gewichtszunahme der Kathode betrug bei Anwendung einer Anode aus reinem Silber, wenn die Elektrolyse über Nacht fortgesetzt wurde, 1—1·5 *mg*; wurde eine Anode aus Feinsilber genommen, so wog das an der Kathode gefällte Metall (in diesem Falle fast ausschliesslich Kupfer) 5—6 *mg*. Die Summe der Gewichtszunahme beider Elektroden entspricht nun genau der vom Silber aufgenommenen Jodmenge.

Was die Anode anbetrifft, so ist es das Beste, eine solche aus reinem Silber anzuwenden, weil auf einer solchen das Jodsilber am besten haftet und auch beim Waschen und Trocknen nichts verloren gehen kann. Eine Anode aus Feinsilber hat nur den einzigen Nachtheil, dass sich von ihr mehr auflöst. Wendet man ein versilbertes Platinblech als Anode an, so hängt es von der Silbermenge ab, wie viel Jod man im besten Falle darauf niederschlagen kann; bei 0·7 *g* Silber und etwa 0·2 *g* Jod blättert der Überzug von Jodsilber beim Auswaschen schon leicht ab. Man hat allerdings auch in diesem Falle noch keinen Verlust zu befürchten; die abgefallenen Theile lassen sich leicht auf einem Uhrglas sammeln und können nach dem Auswaschen und Trocknen ohne Verlust mittelst einer Federfahne auf die bereits getrocknete Anode übergeführt werden; durch vorsichtiges Erhitzen bis zum Schmelzen des Jodsilbers erhält man einen gleichmässigen festhaftenden Überzug. Der

[1] Siehe Monatshefte für Chemie, XIV, 539.

Digitized by Google

Hauptnachtheil des mit Silber überzogenen Platinblechs besteht aber darin, dass der Überzug aus Jodsilber, selbst wenn er sich auch beim Waschen nicht ablöst, doch beim Erhitzen über der Flamme mit Geknister berstet, wodurch Theilchen fortgeschleudert werden können. Das Trocknen muss daher in diesem Falle äusserst vorsichtig geschehen.

Das Erhitzen der Jodsilberschicht bis zur Dunkelrothfärbung, noch besser bis zum Schmelzen, muss aus dem Grunde vorgenommen werden, weil das Silber der Anode durch den elektrischen Strom zum Theil auch in Silbersuperoxyd verwandelt wird, welches erst in höherer Temperatur zersetzt wird. Wollte man die Anode nur bei 100—120° trocknen, so würde man ein zu hohes Resultat erhalten.

Beleganalysen.

Angewandt	Gefunden Jod	
0·2918 *g*	0·2233 *g*	76·52 %
0·2992	0·2286	76·403
0·2222	0·1697	76·372
0·1780	0·1358	76·292
0·2445	0·1870	76·482

Die Rechnung ergibt für Jodkalium 76·427 % Jod.

Bei dieser Bestimmung des Jods ist es gleichgiltig, ob dasselbe als Jodid oder als jodsaures Salz in der Lösung enthalten ist; in beiden Fällen wird das Jod von der Silberanode aufgenommen. Der Zusatz von weinsaurem Alkali zu der Lösung ist aus dem Grunde nothwendig, um die Ablösung des Jodsilbers zu verhindern. Wendet man eine Flüssigkeit an, welche ausser Jodalkali nur Natronlauge enthält, so scheidet sich das Jod allerdings auch an der Anode ab, aber geringe Theilchen des Jodsilbers lösen sich ab, wodurch die Flüssigkeit trübe wird; dasselbe geschieht, wenn an Stelle der Natronlauge eine Lösung von Natriumcarbonat angewandt wird, in letzterem Falle selbst bei Anwesenheit von weinsaurem Alkali; ist aber dieses Salz neben Natronlauge in genügender Menge vor-

Digitized by Google

handen, so bleibt die Flüssigkeit während der ganzen Dauer der Elektrolyse klar.

Die benützten Anoden lassen sich leicht regeneriren, indem man sie als Kathoden in eine Cyankaliumlösung taucht, wodurch das Jodsilber wieder reducirt wird; nach dem Abspülen mit Wasser und Abreiben des schwammig gewordenen Silbers sind sie wieder zu einer neuen Jodbestimmung brauchbar. Der Verlust an Silber beträgt 0·02 bis höchstens 0·1 *g* bei Jodmengen von 0·16—0·24 *g*, während bei den bisher üblichen gewichts- und massanalytischen Methoden die Menge des in die »Rückstände« wandernden Silbers eine verhältnissmässig weit grössere ist.

Dasselbe Verfahren, welches ich vorstehend für die Bestimmung des Jods angegeben habe, lässt sich auch zur Bestimmung des Broms und Chlors anwenden. Ich habe vorläufig festgestellt, dass sich auch diese Halogene durch Elektrolyse quantitativ einer Lösung entziehen und mit Silber vereinigen lassen, und beabsichtige ich, diese Methode zur Bestimmung der Halogene noch weiter auszuarbeiten. Es ist nicht unmöglich, dass sich dieses Verfahren auch zur Bestimmung der Halogene in vielen organischen Verbindungen eignen werde.

Digitized by Google

Über die Oxydation normaler fetter Säuren

von

Robert Margulies.

Aus dem k. k. Universitäts-Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben in Wien.

Für die Erforschung der Constitution organischer Verbindungen wird häufig von der Oxydation Gebrauch gemacht und dabei sehr oft das Auftreten fetter Säuren, besonders der niedrigen Glieder der Reihe, beobachtet. Will man aus solchen Beobachtungen Schlüsse ziehen, so drängt sich vor Allem die Frage auf, ob die erhaltenen fetten Säuren unmittelbare Producte der Oxydation sind, oder ob sie aus höheren fetten Säuren, die die unmittelbaren Producte der Oxydation wären, erst secundär durch weitere Oxydation entstanden sein können. Zur Beantwortung dieser Frage, die eine genaue Kenntniss des Verhaltens der fetten Säuren gegen oxydirende Agentien verschiedener Art voraussetzt, liegen nicht wenige Angaben in der chemischen Literatur vor.[1] Gleichwohl bleibt noch manche Lücke (z. B. über das Verhalten der Propionsäure gegen oxydirende Agentien) und liegen einzelne Widersprüche vor, die eine Revision wünschenswerth machen. Dazu kommt, dass in vielen Fällen aus den vorhandenen Angaben nicht zu entnehmen ist, ob die Säuren, deren Oxydation untersucht wurde, völlig rein waren;

[1] Berthelot (Ann. Suppl., VI, 181); Lossen (Ann., 148, S. 174); Richard Meyer (Ann., 219, S. 241); Matteucci (Ann. de ch. et phys., [2], 52, p. 134); Veiel (Ann., 148, S. 164); Chapman und Thorp (Ann., 142, p. 162); Danesi (Ber., 12, S. 2366); Popoff (Ann., 161, S. 291); Salzer (Ber., 21, S. 1911); Grünzweig (Ann., 162, S. 200); Hecht (Ber., 11, S. 1053); Erlenmeyer, Sigel und Belli (Ann., 180, S. 207); Dessaignes (Ann., 74, p. 361); Claus (Ann., 141, S. 73); Erlenmeyer, Sigel und Belli (Ber., 10, S. 636).

Digitized by Google

ob nicht Säuren, die als in sehr kleiner Menge erhaltene Oxydationsproducte angeführt werden, vielleicht als Verunreinigungen in dem Ausgangsmaterial enthalten waren. Ja, man könnte mit Rücksicht auf die anerkannt schwere Angreifbarkeit mancher Säuren, wie z. B. der Essigsäure, dem Gedanken Raum geben, dass vielleicht die Wirkung der oxydirenden Agentien sich nur auf die begleitenden Verunreinigungen der Säure erstreckt hat.

Mit Rücksicht auf diese Umstände forderte mich Herr Hofrath Prof. Lieben auf, unter Anwendung von möglichst reinen Materialien einige Oxydationsversuche bei Säuren der Fettsäurereihe vorzunehmen. Ich werde die genauere Beschreibung meiner Versuche in einer demnächst zu veröffentlichenden Dissertationsarbeit geben, und möchte hier nur kurz die erlangten Resultate mittheilen. Meine Versuche beziehen sich auf Essigsäure, Propionsäure, Normal-Buttersäure und Normal-Heptylsäure. Die Reinheit der in Untersuchung gezogenen Säuren wurde durch Bestimmung des Siedepunktes, ferner mit Hilfe der Methode der fractionirten Sättigung festgestellt; es wurde nämlich zunächst die ganze Säuremenge mit Natriumcarbonat neutralisirt, sodann $^1/_{20}$ der Säure mit Schwefelsäure freigemacht und destilliert, hierauf die Hauptmenge ($= {}^{18}/_{20}$), und schliesslich eine Endfraction, wieder gleich $^1/_{20}$. Von der ersten und letzten Fraction wurden Silbersalze dargestellt, deren Silbergehalte dem für die untersuchte Säure berechneten genau entsprachen.

Als oxydirendes Agens wurde Kaliumpermanganat, einerseits in durch Schwefelsäure saurer, andererseits in durch Natriumcarbonat alkalischer Lösung verwendet. In einem Falle (bei der Buttersäure) wurde ausserdem auch die Wirkung von Natriumsuperoxyd untersucht. Die letztere Reaction wurde in der Kälte, die Einwirkung des Kaliumpermanganates stets im siedenden Wasserbad vorgenommen. In allen Fällen ohne Ausnahme erfolgte Einwirkung und wurde bei Anwendung von Permanganat Braunstein ausgeschieden. Dabei ergab sich, dass Essigsäure am schwersten und langsamsten, die übrigen normalen Säuren um so leichter angegriffen wurden, je höher ihr Moleculargewicht ist. Während der Einwirkung war immer

Digitized by Google

Gasentwicklung zu beobachten, die wohl hauptsächlich durch Bildung von Kohlensäure bewirkt wurde, welch letztere auch durch Barytwasser nachgewiesen werden konnte.

Bei der Oxydation der Essigsäure mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von überschüssiger Sodalösung konnte neben unveränderter Essigsäure nur Kohlensäure und Oxalsäure nachgewiesen werden, vielleicht auch Spuren von Ameisensäure, während bei Gegenwart von Schwefelsäure, also in saurer Lösung, kein anderes Oxydationsproduct als Kohlensäure aufgefunden wurde.

Propionsäure, mit überschüssiger Soda und Permanganat oxydiert, lieferte gleichfalls Oxalsäure, während sie bei Gegenwart von Schwefelsäure keine Oxalsäure, dagegen aber Essigsäure als Oxydationsproduct ergab.

Normale Buttersäure, mit überschüssiger Soda und Permanganat behandelt, lieferte als Oxydationsproducte Oxalsäure und Essigsäure; in schwefelsaurer Permanganatlösung keine Oxalsäure, wohl aber Essigsäure. Propionsäure konnte nicht aufgefunden werden, doch kann bei der Schwierigkeit des Nachweises kleiner Mengen dieser Säure neben Buttersäure und Essigsäure nicht mit voller Sicherheit behauptet werden, dass nicht Spuren davon entstehen. Bei der in der Kälte vorgenommenen Einwirkung von Natriumsuperoxyd auf Buttersäure wurde Essigsäure und etwas Ameisensäure, dagegen keine Oxalsäure erhalten.

Normale Heptylsäure lieferte bei der Oxydation mit Soda und Permanganat Oxalsäure und Essigsäure, sowie Ameisensäure; bei Oxydation mit Permanganat und Schwefelsäure Essigsäure und Spuren von Ameisensäure. Ob durch den bei der Oxydation erfolgenden Abbau auch die zwischen Heptylsäure und Essigsäure liegenden Säuren entstehen, vermag ich vorläufig nicht mit Sicherheit anzugeben, doch sprechen meine Versuche nicht dafür.

Digitized by Google

Über eine Synthese von Chinolin

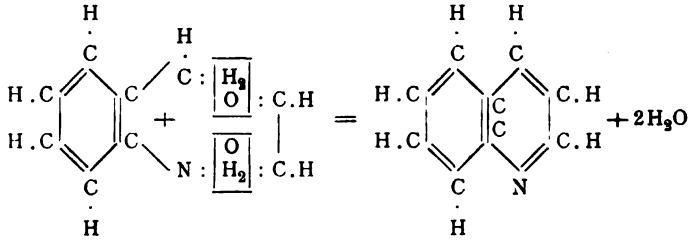
von

Dr. **Victor Kulisch.**

Aus dem k. k. Universitäts-Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben in Wien.

Wiewohl die Zahl von Methoden zur synthetischen Darstellung von Chinolin und seiner Derivate eine ziemlich grosse ist, und namentlich der Skraup'schen Synthese, was Ausbeute und Billigkeit der Darstellung betrifft, vor allen der Vorzug gebührt, will ich doch über eine Synthese berichten, die mir durch Condensation von *o*-Toluidin mit Glyoxal durchzuführen gelang, weil ich der Ansicht bin, dass sie wenigstens in theoretischer Beziehung einiges Interesse in Anspruch nehmen dürfte.

Der einfache Vorgang der Reaction, die nur auf einer Wasserabspaltung beruht, lässt sich durch folgende allgemeine Gleichung ausdrücken:



Vermuthlich bildet sich hiebei intermediär durch einmalige Wasserabspaltung zunächst der *o*-Amidozimmtaldehyd, der sich dann weiter, wie bereits Baeyer und Drewsen[1] angaben, zu Chinolin condensirt.

[1] Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, Bd. 16, 2207.

Digitized by Google

Was nun die Wahl des wasserentziehenden Agens betrifft, so habe ich nach Anwendung der gewöhnlich gebräuchlichen Mittel gefunden, dass wässerige Natronlauge allen anderen vorzuziehen ist. Die Versuche mit concentrirter H_2SO_4, sowie mit geschmolzenem $ZnCl_2$, letzteres sowohl in concentrirter alkoholischer Lösung angewendet, als in pulverförmigem Zustande mit den Ausgangsmaterialien im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, gaben zwar kein negatives Resultat, doch war die Ausbeute infolge der reichlichen Harzbildung eine ungünstige und will ich nur jene Operation anführen, welche möglichst gute Resultate lieferte.

20 *g* Glyoxal[1] werden in einem circa 200 *g* fassenden Kolben mit 50 *g* *o*-Toluidin[2] übergossen und auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Lösung desselben erwärmt. Hierauf werden 25 *g* wässeriger Natronlauge (1 : 2) hinzugefügt, der Kolben mit einem Rückflusskühler in Verbindung gesetzt und, um die Reaction vollständig zu Ende zu führen, durch circa $1^1/_2$ Stunden im Ölbade auf 150° erwärmt. Den Überschuss an Toluidin habe ich angewendet, um das leichte Verharzen, welches bei molecularen Mengen, sowie bei Glyoxalüberschuss nicht zu vermeiden ist, hintanzuhalten. Nun wird der dunkelbraun gefärbte Kolbeninhalt, der den charakteristischen Chinolingeruch besitzt, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und der alkalischen Flüssigkeit das Basengemenge durch Ausschütteln mit Äther vollständig entzogen. Der ätherische Auszug wird behufs Entwässerung mit festem Ätzkali durch mehrere Tage stehen gelassen und der Äther nach dem sorgfältigen Abgiessen durch Destillation aus dem Wasserbade entfernt. Das restirende Gemenge von Chinolin und Toluidin wird der fractionirten Destillation unterworfen und das zwischen 225°—240° übergehende Product, welches noch Spuren von Wasser zurückhält, nach dem Stehenlassen mit geschmolzenem Ätzkali einigemale fractionirt. Nach dreimaliger Destillation

[1] Dasselbe habe ich mir nach der von Forcrand (Bull. 41, 240 [1884], Ann. ch. 11, 433 [1881]) angegebenen Methode aus Paraldehyd dargestellt und gereinigt.

[2] Das käufliche reine Toluidin habe ich fractionirt und das zwischen 196°—198° übergehende Product verwendet.

Digitized by Google

erhält man ein farbloses Öl, das zwischen 226° und 228° übergeht und den penetranten, charakteristischen Chinolingeruch besitzt. Die Ausbeute an Rohchinolin beträgt circa 35—40% der von der Theorie geforderten Menge.

Zur Identificirung habe ich zunächst aus einer kleinen Menge des reinen Productes das Pikrat dargestellt, indem ich die alkoholische Lösung mit einer gesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung versetzte, worauf sich das schwer lösliche Salz bald ausschied. Der krystallinische Niederschlag aus heissem Alkohol umkrystallisirt, lieferte kleine gelbe Nadeln, die zerrieben und auf einer Thonplatte getrocknet den Schmelzpunkt 202—203° zeigten.

Die Platindoppelverbindung wurde durch Fällung der salzsauren Base mittelst Platinchlorid in der Kälte erzeugt und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Die orangerothen Nädelchen lieferten, mit etwas Alkohol und Äther gewaschen und zwischen doppeltem Filtrirpapier gepresst zur Analyse verwendet, folgendes Resultat:

0·4125 *g* Platinsalz verloren nach dem Trocknen im Toluolbade 0·0212 *g* H_2O und hinterliessen nach dem Glühen 0·1141 *g* Pt.

Daher:

	Berechnet für $(C_9H_7N)_2H_2PtCl_6+2H_2O$	Gefunden
$2H_2O$	5·09	5·13
Pt	28·00	27·66

Die Elementaranalyse des zwischen 226 und 228° übergegangenen Productes gab folgendes Resultat:

0·2355 *g* Substanz lieferten 0·7212 *g* CO_2 und 0·1121 *g* H_2O. 0·3011 *g* gaben 29·6 cm^3 N bei 16° und 744·5 *mm*.

Daher:

	Berechnet für C_9H_7N	Gefunden
C.....	83·73	83·52%
H	5·42	5·29
N	10·86	11·23

Digitized by Google

Ob es nun möglich ist, mittelst dieser Methode durch Anwendung von α-Diketonen oder α-Ketonsäuren, letztere in Form ihrer Ester, statt des Glyoxals zu im Pyridinkern substituirten Chinolinderivaten zu gelangen, werden meine Versuche, womit ich gegenwärtig beschäftigt bin, zeigen und hoffe ich in kurzer Zeit darüber berichten zu können.

Digitized by Google

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIII. BAND. V. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

XII. SITZUNG VOM 4. MAI 1894.

Der Secretär legt das erschienene Heft III (März 1894) des 15. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach übersendet eine Abhandlung von Prof. Dr. G. Jaumann in Prag: »Zur Kenntniss des Ablaufes der Lichtemission«.

Das w. M. Herr Prof. L. Pfaundler übersendet eine Arbeit aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Graz von Prof. Dr. F. Streintz: »Über die thermochemischen Vorgänge im Secundärelemente«.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. C. Freiherr v. Ettingshausen in Graz übersendet eine Abhandlung: »Zur Theorie der Entwicklung der jetzigen Floren der Erde aus der Tertiärflora«.

Das c. M. Herr emerit. Prof. M. Willkomm übersendet zwei Arbeiten von Dr. Wilhelm Sigmund in Prag, betitelt:

1. »Einfluss des Magnetismus auf das Pflanzenwachsthum« (Vorläufige Mittheilung);
2. »Über die Wirkung gasförmiger, flüssiger und fester Körper auf die Keimung«.

Herr P. C. Puschl, Stiftscapitular in Seitenstetten, übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Folgerungen aus Amagat's Versuchen«.

Herr Max Jüllig, dipl. Ingenieur und Privatdocent an der k. k. technischen Hochschule in Wien, übersendet eine Abhandlung mit dem Titel: »Über die Gestalt der Kraftlinien eines magnetischen Drehfeldes«.

Digitized by Google

Herr Alfred J. Ritter v. Dutczyński in Wien übersendet ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität mit der Aufschrift: »Beschreibung und Begründung einer Neuerung an Bremsen«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. C. Claus überreicht eine Mittheilung: »Über die Herkunft der die Chordascheide der Haie begrenzenden äusseren Elastica«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht zwei von Herrn Professor Dr. Guido Goldschmiedt übersendete Arbeiten aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag:

1. »Über das Scoparin.« (II. Abhandlung), von G. Goldschmiedt und F. v. Hemmelmayr.
2. »Notiz über das Verhalten des Trimethylgallussauren Calciums bei der trockenen Destillation«, von stud. phil. Hugo Arnstein.

Ferner überreicht Herr Hofrath Lieben eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit: »Synthese des Isochinolins und seiner Derivate« I., von Dr. C. Pomeranz.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang überreicht eine Abhandlung von Herrn Regierungsrath Director Dr. J. M. Eder und E. Valenta in Wien unter dem Titel: »Absorptionsspectren von farblosen und gefärbten Gläsern mit Berücksichtigung des Ultraviolett«.

Herr Prof. Dr. Ed. Lippmann in Wien überreicht eine von ihm in Gemeinschaft mit Herrn F. Fleissner ausgeführte Arbeit: »Über den Einfluss verdünnter Salzsäure auf Chinabasen.«

Digitized by Google

Notiz über das Verhalten des trimethylgallussauren Calciums bei der trockenen Destillation

von

stud. phil. **Hugo Arnstein.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Goldschmiedt sollte ich bei einer grösseren Anzahl von aromatischen Methyläthersäuren untersuchen, ob bei der trockenen Destillation der Kalksalze die Zersetzung in analoger Weise erfolge, wie es von Goldschmiedt und Herzig bei der Anissäure, von Heinisch bei der Veratrumsäure und Diäthylprotokatechusäure beobachtet worden ist, d. h. ob als Hauptproduct der Zersetzung der Ester der betreffenden Äthersäure entstehe.

Es wurde zunächst die Trimethylgallussäure in dieser Richtung studirt, und da ich genöthigt bin das Laboratorium schon jetzt zu verlassen, so erlaube ich mir kurz die mit dieser Säure erhaltenen Resultate mitzutheilen, während die mit Methoxynaphtoesäuren begonnenen Versuche von anderer Seite zu Ende geführt werden sollen.

Die Trimethylgallussäure wurde nach Will's[1] Angaben dargestellt, indem zuerst Gallussäure durch Einleiten von Salzsäure in die methylalkoholische Lösung, in den Methylester überführt, dieser dann durch Erhitzen mit Jodmethyl und Kali in methylalkoholischer Lösung in den Trimethylgallussäuremethylester verwandelt wurde.

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., XXI, 2022.

Digitized by Google

Das erhaltene Präparat zeigte den von Will beobachteten Schmelzpunkt (81°); es wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift und die freie Säure nach Zusatz von Wasser und Verjagen des Alkohols mit Schwefelsäure ausgefällt. Nach entsprechender Reinigung erhielt ich die Trimethylgallussäure, wie Will vom Schmelzpunkt 167°.

Das Kalksalz wurde durch Kochen der wässrigen Lösung der Säure mit Calciumcarbonat bereitet. Nach dem Abfiltriren des überschüssigen Carbonats wurde die Salzlösung eingeengt; nach einiger Zeit krystallisirte aus der concentrirten Flüssigkeit das Kalksalz aus; dasselbe ist in Wasser sehr leicht löslich; aus der Mutterlauge wurde durch Eindampfen zur Trockene der Rest gewonnen.

0·3772*g* des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0·0450*g* Calciumoxyd.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $[(CH_3O)_3C_6H_2.COO]_2Ca$
Ca	8·53	8·66

Das Salz krystallisirt wie aus nachstehender Bestimmung hervorgeht mit $1^1/_2$ Molekülen Krystallwasser.

0·5548*g* lufttrockene Substanz verloren bei 110° 0·0297*g* an Gewicht.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $[(CH_3O)_3.C_6H_2.COO]_2Ca+1^1/_2H_2O$
H_2O....	5·35	5·52

Das Kalksalz wurde scharf getrocknet und aus einer ter Meer'schen Retorte destillirt, solange noch etwas überging. Das Destillat bestand aus einem dunkelbraunen Öle, welches nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte. Es wurde in Äther gelöst und die Lösung mit verdünnter Natronlauge geschüttelt; die alkalische Lösung musste demnach die sauren, die davon getrennte ätherische, die indifferenten Zersetzungsproducte enthalten. Der Rückstand der ätherischen Lösung wurde aus

Digitized by Google

einem Retörtchen destillirt; das Destillat war gelblich gefärbt und erstarrte zu einer krystallinischen von einem röthlichgelben Öle durchtränkten Masse, welches auf dem Saugfilter und schliesslich durch scharfes Pressen entfernt werden konnte; der krystallinische Presskuchen wurde durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol völlig farblos erhalten; die Substanz hatte den Schmelzpunkt (81°) und die Zusammensetzung des Trimethylgallussäuremethylesters.

0·2263 *g* Substanz lieferten 0·4890 *g* Kohlensäure und 0·1283 *g* Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $(CH_3O)_2C_6H_2CO_2CH_3$
C.....	58·84	58·41
H.....	6·30	6·19

Bei der Verseifung des Esters wurde, nach dem Ansäuern der Flüssigkeit, durch Äther eine Säure entzogen, die sich bei 164° verflüssigte, nach nochmaligem Umkrystallisiren aber den Schmelzpunkt 167°, welcher der reinen Trimethylgallussäure eigen ist, zeigte. Das von dem Ester abgesaugte Öl, welches nach einiger Zeit ebenfalls zum grossen Theile erstarrte, wurde, um es von darin aufgelöstem Ester zu befreien, mit Kalilauge gekocht, die alkalische Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand vom Äther erstarrte und schmolz bei 43°, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist bei 46°. Will[1] gibt als Schmelzpunkt des Trimethylpyrogallols 47° an. Aus der alkalischen Lösung des Rohdestillates wurde nach dem Ansäuern, durch Äther eine geringe Menge eines braunen Öles extrahirt, das deutlichen Kreosotgeruch hatte und welches bei der Destillation neben flüssigen eine geringe Menge bei 50° schmelzender und um 250° siedender Substanz lieferte, die wohl Dimethylpyrogallol gewesen sein dürfte. Leider ging die kleine verfügbare Quantität durch einen Unfall verloren, so dass diese auf der Übereinstimmung des Siede- und Schmelz-

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., XXI, 607.

Digitized by Google

punktes sich stützende Vermuthung nicht auch durch die Cörulignonreaction controlirt werden konnte.

Aus dem Destillationsrückstand, der im wesentlichen aus Calciumcarbonat und Kohle bestand, konnte nichts isolirt werden.

Wie in den ähnlichen untersuchten Fällen ist auch bei der trockenen Destillation des trimethylgallussauren Kalkes der Methylester der Trimethylgallussäure das in vorwiegender Menge gebildete Zersetzungsproduct.

Digitized by Google

Synthese des Isochinolins und seiner Derivate

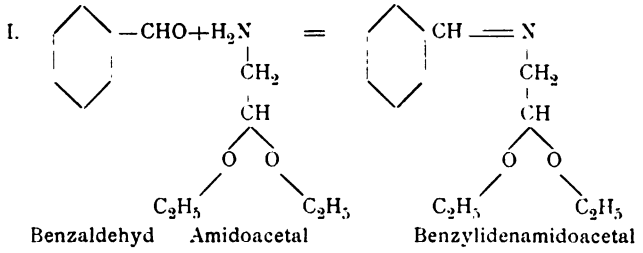
(I. Mittheilung)

von

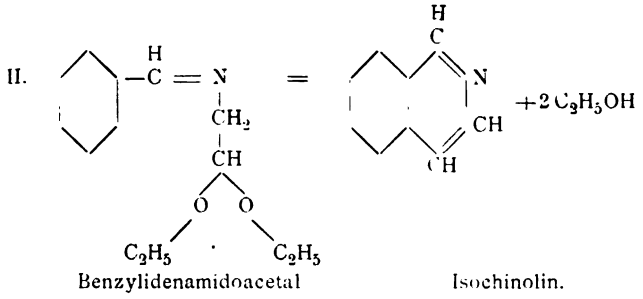
Dr. **C. Pomeranz.**

Aus dem chemischen Universitätslaboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben in Wien.

In einer vor Jahresfrist veröffentlichten kurzen Notiz (Sitzungsb. der kais. Akad. der Wissensch. vom 2. März 1893) habe ich gezeigt, dass man zu dem von Hoogewerff und van Dorp entdeckten Isochinolin, welches durch die Untersuchungen von Goldschmiedt, Roser, Perkin und Freund als Stammsubstanz einiger wichtiger Alkaloide erkannt worden ist, gelangen kann, wenn man Benzaldehyd mit Amidoacetal condensirt und das Condensationsproduct (Benzylidenamidoacetal) mit concentrirter Schwefelsäure behandelt.



Benzaldehyd Amidoacetal — Benzylidenamidoacetal



Benzylidenamidoacetal — Isochinolin.

Digitized by Google

Gleichzeitig habe ich die Hoffnung ausgesprochen, dass sich diese Methode auch zur Synthese von Isochinolinderivaten eignen wird, wenn man den Benzaldehyd durch andere aromatische Aldehyde oder Phenylketone ersetzt.

Im Nachstehenden erlaube ich mir nun, die bisherigen Ergebnisse meiner synthetischen Versuche mitzutheilen.

Isochinolin.

Das Isochinolin ist vor mir von einer Reihe von Forschern, die ich in meiner oben erwähnten Notiz namhaft gemacht habe, synthetisch dargestellt worden. Die hiebei zur Anwendung gekommenen scharfsinnigen und theoretisch hochinteressanten Methoden eignen sich jedoch kaum zur Gewinnung grösserer Quantitäten von Isochinolin, da sie entweder zu umständlich sind oder zu ungenügende Ausbeute liefern.

Auch ich erhielt anfänglich sehr wenig befriedigende Resultate; meinen fortgesetzten Bemühungen ist es jedoch gelungen, das ursprüngliche Verfahren derart zu verbessern, dass die Ausbeute an Base gegenwärtig 50% der Theorie beträgt. Dabei sind die in Betracht kommenden Operationen höchst einfach, und die Dauer des ganzen Reactionsverlaufes ist eine so kurze, dass man nach dieser Methode die Synthese des Isochinolins als Vorlesungsversuch demonstriren kann.

Das in meiner citirten Mittheilung bereits erwähnte Benzylidenamidoacetal erhält man in ausgezeichneter Ausbeute durch blosses Vermischen von Benzaldehyd mit Amidoacetal in molecularem Verhältnisse. Das durch die Reaction entstandene Wasser wird mittelst Potasche entfernt und das Product durch Destillation im luftverdünnten Raume gereinigt. Siedepunkt bei 20 *mm* Druck 159—160°.

Ich unterlasse eine nähere Beschreibung dieses Körpers, weil derselbe fast gleichzeitig mit mir von Fritsch[1] und Emil Fischer[2] dargestellt und genügend charakterisirt wurde.

Da meine ersten Versuche, das Benzylidinamideacetal mittelst Schwefelsäure in Isochinolin überzuführen, sehr un-

---

[1] Berl. Ber., 1893, 4. Heft (ausgegeben am 13. März 1893), S. 419.

[2] Ebenda, S. 464.

Digitized by Google

günstig ausfielen, versuchte ich mein Glück mit anderen Condensationsmitteln. Es wurden der Reihe nach Zinkchlorid, Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid, Orthophosphorsäure, Metaphosphorsäure, Phosphorpentoxyd, Essigsäureanhydrid, wasserfreie Oxalsäure, Salzsäure und rauchende Schwefelsäure in Anwendung gebracht, ohne dass es mir gelungen wäre, das gewünschte Ziel zu erreichen. Auch das Erhitzen des Benzylidenamidoacetals für sich auf 280° oder mit Natriumalkoholat war resultatlos. Mit rauchender Schwefelsäure erhielt ich zwar etwas Isochinolin, doch war die Ausbeute eine minimale. Ich nahm daher die Versuche mit gewöhnlicher Schwefelsäure wieder auf, und nach sorgfältiger Variation der Temperatur und der Gewichtsmengen der Schwefelsäure gelangte ich schliesslich zu dem folgenden Verfahren, welches, wie ich Eingangs erwähnt habe, sehr günstige Resultate liefert.[1]

Ein Theil Benzylidenamidoacetal wird mit zwei Theilen concentrirter Schwefelsäure unter sorgfältiger Kühlung allmälig vermischt. Die Lösung bringt man hierauf in einen Tropftrichter und lässt dieselbe in drei Theile auf 160° erhitzte Schwefelsäure unter Umrühren einfliessen. Während der ganzen Dauer der Operation soll die Temperatur constant auf 160° erhalten bleiben.

Nach dem Erkalten wird das Reactionsgemisch mit Wasser verdünnt und der von der Spaltung eines Theiles des Benzylidenamidoacetals stets herrührende Benzaldehyd durch Destillation entfernt. Hierauf übersättigt man die saure Flüssigkeit vorsichtig mit concentrirter Natronlauge und treibt das frei gewordene Isochinolin mit Wasserdampf ab. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis das Destillat durch eine kalt gesättigte Pikrinsäurelösung nicht mehr getrübt wird.

Der grösste Theil der Base scheidet sich im Destillat als schweres Öl ab, welches von der überstehenden wässerigen

[1] E. Fischer hat einige Wochen später als ich (Berl. Ber. 1893, S. 764) aus dem Dihydrobenzylidenamidoacetal (erhalten durch Reduction des Benzylidenamidoacetals) durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure Isochinolin dargestellt.

Digitized by Google

Schicht getrennt werden kann; den Rest gewinnt man aus der wässerigen Lösung, welche stets etwas Ammoniak enthält, durch Ausschütteln mit Äther. Die Ausbeute an vollkommen reinem Isochinolin beträgt gegen 50% der theoretisch berechneten.

Die Eigenschaften des auf die angegebene Weise dargestellten Isochinolins stimmen mit den von seinen Entdeckern Hoogewerff und van Dorp angegebenen auf das Beste überein. Die Base siedet bei 240—41° und erstarrt bei 0° zu einer weissen krystallinischen Masse, die bei Zimmertemperatur schmilzt.

Die Analyse derselben ergab folgendes Resultat:

0·1921 *g* Substanz lieferten 0·5880 *g* CO_2 und 0·0960 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C_9H_7N
C	83·27	83·72
H	5·54	5·43

Zur weiteren Identification wurden ausser dem in meiner ersten Notiz bereits angeführten Platindoppelsalz noch einige andere besonders charakteristische Verbindungen dargestellt und analysirt.

Das primäre Sulfat.

Durch Auflösen der Base in einem kleinen Überschuss von verdünnter Schwefelsäure, Eindampfen und Umkrystallisiren aus 90% Alkohol gewonnen. Das Salz zeigte den von Hoogewerf und van Dorp angegebenen Schmelzpunkt 206° C.

Die Schwefelsäurebestimmung ergab das von der Theorie geforderte Resultat.

0·4817 *g* Salz lieferten 0·4958 *g* $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_7N).H_2SO_4$
H_2SO_4 . . .	43·29	43·17

Digitized by Google

Das Jodäthylat.

Erhalten durch Zusammenbringen einer alkoholischen Lösung des Isochinolins mit Jodäthyl und Fällen durch Äther. Nach dem Umkrystallisiren wurde der Schmelzpunkt von 147° C. beobachtet. Hoogewerff und van Dorp geben 148° an.

Eine in dem Salze vorgenommene Jodbestimmung ergab die vorauszusehenden Zahlen.

0·2579 *g* Jodäthylat lieferten 0·2116 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_7N)C_2H_5J$
J	44·32	44·48

Aus dem Filtrate vom Jodsilber wurde (nach Gabriel) nach Entfernung des überschüssigen Silbers durch Salzsäure mittelst Platinchlorid das Platindoppelsalz

des Chloräthylats

gefällt.

0·1535 *g* dieses Salzes lieferten nach dem Glühen 0·0414 *g* Platin.

In 100 Theilen:

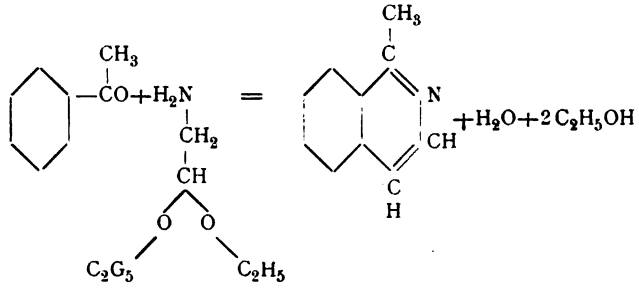
	Gefunden	Berechnet für $[C_9H_7N(C_2H_5)]PtCl_6$
Pt	26·97	26·89

Ebenso wie Benzaldehyd condensiren sich mit Amidoacetal noch viele andere aromatische Aldehyde. Bisher habe ich die Condensationsproducte von Salicylaldehyd, Paraoxybenzaldehyd, Methylsalicylaldehyd, Methylanilin und Piperonal dargestellt. Einige dieser Verbindungen sind im Vacuum unzersetzt destillirende Flüssigkeiten, das aus Paraoxybenzaldehyd erhaltene Condensationsproduct ein schön krystallisirender Körper. Ich bin gegenwärtig damit beschäftigt, diese Verbindungen in die entsprechenden Isochinolinderivate überzuführen.

Digitized by Google

α-Methylisochinolin.

Nachdem ich beim Isochinolin so günstige Resultate erzielt hatte, lag der Gedanke nahe, die Synthese des im Pyridinkern substituirten Methylisochinolins aus Acetophenon und Amidoacetal zu versuchen.



Acetophenon Amidoacetal α Methylisochinolin

Thatsächlich erhielt ich auch den erwarteten Körper, jedoch in viel schlechterer Ausbeute als das Isochinolin (kaum 15% der Theorie). Der Grund, weshalb das Resultat in diesem Falle so ungünstig ist, liegt darin, dass das Acetophenon sich nicht wie Benzaldehyd mit Amidoacetal condensirt. Ich war daher bemüssigt, die Schwefelsäure auf das Gemenge dieser beiden Verbindungen einwirken zu lassen; ein für den Verlauf der Reaction sehr ungünstiger Umstand.

Moleculare Mengen von Amidoacetal und Acetophenon wurden mit der vierfachen Gewichtsmenge Schwefelsäure vorsichtig unter Kühlung vermischt und hierauf über freier Flamme bis zum heftigen Schäumen erhitzt.

Nach dem Erkalten des Reactionsgemisches wurde zur Abscheidung der Base ebenso verfahren, wie ich dies oben beim Isochinolin angegeben habe.

Das α-Methylisochinolin, welches mit dem von Le Blanc aus Methylhomophtalimid dargestellten γ-Methylisochinolin isomer ist, stellt eine farblose in Wasser untersinkende Flüssigkeit dar, die bei 248° uncorr. siedet.

Der Geruch der Base liegt in der Mitte zwischen dem des Pyridins und Chinolins.

Digitized by Google

Die Analyse derselben ergab folgendes Resultat:

0·1290 *g* Substanz lieferten 0·3961 *g* CO_2 und 0·0736 *g* Wasser.
0·1830 *g* Substanz lieferten bei der nach Dumas vorgenommenen Stickstoffbestimmung 16·5 *cm*³ Stickstoff bei 24° C. und Ba. 742·3 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_9N$
C.....	83·74	83·92
H.....	6·35	6·29
N.....	9·83	9·79

Da ich nur über geringe Quantitäten des Körpers verfügte, habe ich zur Charakterisirung desselben bloss die folgenden Verbindungen dargestellt.

α-Methylisochinolinchloroplatinat,

erhalten durch Fällen der salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid. Das Salz stellt hellrothe Prismen dar, die in Wasser sehr schwer löslich sind und krystallisirt mit 4 Molekülen Wasser.

0·4165 *g* des Doppelsalzes verloren bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet 0·0382 *g* an Gewicht.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_9OH_{10}N)_2PtCl_6+4H_2O$
H_2O	9·17	9·39

Das wasserfreie Doppelsalz schmilzt bei 210° unter Aufschäumen.

Aus 0·3783 *g* desselben wurden 0·1057 *g* Platin erhalten.

In 100 Theilen wasserfreien Salzes

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{10}N)_2PtCl_6$
Pt	27·94	27·97

Digitized by Google

Das primäre Sulfat.

Die Verbindung wurde auf dieselbe Weise dargestellt wie das entsprechende Isochinolinsalz. Sie bildet flache farblose Prismen, ist in Alkohol noch schwerer löslich als das saure Isochinolinsulfat und schmilzt bei 246—47°.

Die Schwefelsäurebestimmung ergab die von der Theorie geforderten Zahlen.

0·2117 *g* Sulfat lieferten 0·3016 *g* Bariumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_9N)H_2SO_4$
H_2SO_4	40·69	40·66

Das Dichromat.

Ich erhielt dieses Salz durch Fällen einer wässerigen Lösung des vorher beschriebenen mit Kaliumdichromat. Es krystallisirt in gelbrothen Prismen, die in Wasser schwer löslich sind und zersetzt sich bei 145°.

Eine in dem Salze vorgenommene Chromoxydbestimmung lieferte das erwartete Resultat.

Aus 0·0714 *g* Substanz wurden 0·0212 *g* Chromoxyd erhalten.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{10}N)_2Cr_2O_7$
Cr_2O_3....	29·83	30·28

Digitized by Google

Über das Scoparin

(II. Abhandlung)

von

Guido Goldschmiedt und **Franz v. Hemmelmayr.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Mit 1 Textfigur.)

In unserer ersten Abhandlung[1] über den im Titel genannten Pflanzenstoff haben wir nachgewiesen, dass demselben nicht die ihm von Stenhouse zugeschriebene Molecularformel $C_{21}H_{22}O_{10}$ zukommt, sondern dass dessen Zusammensetzung durch $C_{20}H_{20}O_{10}$ richtig ausgedrückt werde. Es gelang der sichere Nachweis Einer Hydroxylgruppe und Einer Methoxylgruppe im Molekül Scoparin; ferner wurde gefunden, dass der schon von Stenhouse durch Kochen von Scoparin mit Alkohol entstehende unlösliche Körper, den dieser Forscher, ohne ihn analysirt zu haben, als »unlösliche Modification« bezeichnet hatte, krystallisirt sei und thatsächlich dieselbe Zusammensetzung habe, die wir für Scoparin ermittelt haben. Es wurde auch festgestellt, dass Scoparin beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure eine Veränderung in seiner Zusammensetzung erfahre, die der Abspaltung von zwei Molekülen Wasser entsprechen würde.

Wir haben diese Studien fortgesetzt und theilen nun die Resultate derselben mit, trotzdem die Frage nach der Structur des Scoparins noch nicht vollständig gelöst erscheint.

---

[1] Monatshefte für Chemie, Bd. 14, S. 202.

Digitized by Google

Acetylscoparin.

Durch zehnstündiges Kochen von bei 105° getrocknetem Scoparin mit einem grossen Überschusse von Essigsäureanhydrid unter Zusatz von entwässertem Natriumacetat haben wir eine schön krystallisirende weisse Acetylverbindung erhalten und dieselbe in der ersten Abhandlung beschrieben. Durch ein Versehen ist die Angabe des Schmelzpunktes der reinen Substanz damals unterblieben. Derselbe ist nicht sehr scharf zu beobachten; bei 242° fängt die Substanz zu sintern an und schmilzt zwischen 255—256° unter beginnender Zersetzung.

Herr Blumrich, Assistent am mineralogischen Institute der Universität, hat sich der Mühe unterzogen, die Substanz krystallographisch zu untersuchen. Indem wir ihm hiefür auch an dieser Stelle danken, theilen wir im Nachstehenden die uns zur Verfügung gestellten Resultate mit:

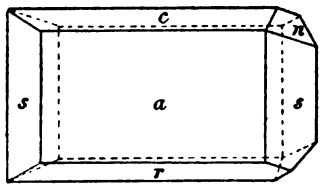
»Krystallsystem: monoklin hemimorph.

$$a : b : c = 0{\cdot}8738 : 1 : 1{\cdot}3454$$

$$s = 77°\,59'.$$

Es wurden Kryställchen von zwei Krystallisationen untersucht. Die gelblich gefärbten Kryställchen der unreinen Substanz sind nach der Symmetrieaxe nadelförmig gestaltet und bieten folgende Combination dar: $a(100).r(\bar{1}01).s(110).c(001)$. Die Flächen der letzten Form sind stets sehr schmal und fehlen oft ganz. Der Umstand, dass diese Kryställchen nach der gewählten Aufstellung immer mit dem linken Ende der Symmetrieaxe aufgewachsen und nur am rechten Ende frei ausgebildet sind, deutet auf Hemimorphie hin.

Die Kryställchen der reinen Substanz sind farblos, kurz säulchenförmig, wenn sie, wie gewöhnlich, mit dem einen, und zwar wiederum dem linken Ende der Symmetrieaxe aufsitzen, kurz tafelig nach $a(100)$, wenn sie frei entwickelt sind. Sie erscheinen in der Combination von



$$a(100).c(001).r(\bar{1}01).s(110).n(011).$$

Digitized by Google

Da an den ringsum ausgebildeten Krystallen die Flächen des Domas $n(011)$ stets nur an der rechten Seite der Täfelchen sichtbar waren, während an der linken Seite derselben bloss die Flächen von $s(110)$ beobachtet wurden, so kann die Hemimorphie der Krystalle als erwiesen gelten.

	Gemessen	Berechnet
$a:c = 100:001$	$= 78°\ 5'$	$77°59'$
$a:n = 100:011$	$= 80\ 48$	$80\ 53$
$a:r = 100:10\bar{1}$	$= 65\ 43$ *	—
$a:s = 100:110$	$= 52\ 57$	$52\ 46$
$c:n = 001:011$	$= 40\ 42$	$40\ 31$
$c:r = 001:\bar{1}01$	$= 36\ 18$ *	—
$c:s = 001:110$	$= 82\ 25$	$82\ 45$
$n:r = 011:\bar{1}01$	$= 52\ 19$	$52\ 13$
$n:s = 011:110$	$= 53\ 18$	$52\ 11$
$r:s = \bar{1}01:\bar{1}10$	$= 75\ 30$	$75\ 35$
$s:s = 110:\bar{1}10$	$= 74\ 28$ *	—

Zur Berechnung des Axenverhältnisses dienten unmittelbar die mit * bezeichneten Winkel. Die Flächen des Prismas $s(110)$ waren durch Vicinalflächen sehr gestört, und daraus erklären sich die beiden erheblichen Unterschiede zwischen den gemessenen und berechneten Werthen der Winkel $c:s$ und $n:s$.

Eine ausgesprochene Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet. Die Ebene der optischen Axen liegt senkrecht zur Symmetrieebene.

Auf der Tafelfläche $a(100)$ tritt die erste positive Mittellinie nur wenig schief aus, indem sie mit der Flächennormalen bloss einen Winkel von $15^1/_2°$ einschliesst, und zwar findet auf 100 die Abweichung gegen die Kante $100:10\bar{1}$ hin statt. Der scheinbare Axenwinkel ist gross, die Scheitel der Hyperbeln kommen in der 45°-Stellung bereits ausserhalb des Gesichtsfeldes zu liegen.

Die Dispersion ist horizontal, deutlich $\rho < v$.«

Wir hatten seinerzeit,[1] um die Anzahl der Acetyle zu ermitteln, welche in das Scoparinmolekül eingetreten sind, da

[1] I. Abhandlung, S. 214.

Digitized by Google

die Analyse des Acetylproductes hierüber keinen Aufschluss geben konnte, dasselbe mit Kalilauge verseift, nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure die gebildete Essigsäure, zuletzt im Wasserdampfstrom, abdestillirt und ihre Quantität durch Titration ermittelt; diesem Versuche, welcher ergab, dass Ein Acetyl (gefunden 9·43, berechnet 9·31%) eingetreten war, war selbstverständlich die Beobachtung vorausgegangen, dass Scoparin mit Lauge von derselben Concentration in gleicher Weise behandelt, kein saures Destillat gebe. Wir haben schon in der ersten Abhandlung darauf hingewiesen, dass die Thatsache, dass Monoäthylscoparin sich in Alkalien löse und mit Eisenchlorid, wenn auch nicht sofort, eine Farbenreaction liefere, dafür spreche, dass im Scoparin mehr als eine Hydroxylgruppe enthalten sei.

Die angebliche Monoacetylverbindung löst sich, wie ebenfalls bereits angegeben worden ist, nicht in kalten Alkalien und reagirt nicht mit Eisenchlorid.

Wir kamen bald zur Einsicht, dass dieser scheinbare Widerspruch vielleicht in leichter Weise beseitigt werden konnte, wenn in der Art und Weise der Acetylbestimmung ein das Resultat beeinflussender principieller Fehler unterlaufen wäre, und wir vermutheten, dass dieser Fehler in der allzu vorsichtigen Verseifung des Acetylscoparins gelegen sein konnte. In der That hatten wir, um die mögliche Bildung saurer flüchtiger Producte aus dem Scoparin selbst möglichst hintanzuhalten, zur Verseifung möglichst verdünnte Lauge verwandt und gerade nur so lange gekocht, bis die Acetylverbindung in Lösung gegangen war. Es ist klar, dass dies geschehen konnte, sobald auch nur Eine Acetylgruppe verseift war. Um nun die Richtigkeit dieses Gedankenganges zu prüfen, haben wir zunächst eine Acetylbestimmung unter Anwendung von 6—7% Kalilauge und etwas länger andauerndem Kochen, als zur vollständigen Lösung erforderlich war, ausgeführt. Die Bestimmung ergab 15·5% Acetyl, während Einem Acetyl 9·31% entsprechen. Dieses Resultat schien die Berechtigung unseres Zweifels zu bestätigen, und wir haben daher für die weiteren Bestimmungen noch concentrirtere Laugen in Verwendung genommen, und zwar circa 40procentige, aus Natrium bereitete

Digitized by Google

Natronlauge und diese länger einwirken lassen. Zunächst musste jedoch untersucht werden, wie sich Scoparin selbst bezüglich der Bildung flüchtiger Säuren unter solchen Verhältnissen verhalte.

0·5311 *g* Scoparin gaben nach halbstündigem Kochen mit 40% Natronlauge und Ansäuern mit Phosphorsäure ein saures Destillat, welches zur Neutralisation 2·9 *cm*³ Natronlauge (1 *cm*³ = 0·004097 *g* NaOH) verbrauchte.
Dies entspricht, als Essigsäure berechnet:

In 100 Theilen:

	Gefunden
Acetyl	2·45

Obwohl wir aus diesem Befunde schliessen konnten, dass uns die gleichartige Behandlung der Acetylverbindung kein sehr genaues Resultat in Bezug auf die Anzahl der Acetyle werde liefern können, haben wir doch die Bestimmung ausgeführt, nachdem wir berechnet hatten, dass selbst zwischen einem Hexa- und Heptaacetylproduct des Scoparins noch ein Unterschied im Acetylgehalt von nahezu 4%, also eine so grosse Differenz im Werthe sich ergebe, dass durch die sauren Zersetzungsproducte des Scoparins selbst eine wesentliche Beeinflussung der Schlussfolgerungen aus den Analysen nicht zu befürchten war.

I. 0·6915 *g* bei 120° getrocknete Substanz gaben ein saures Destillat, welches 63·6 *cm*³ obiger Natronlauge verbrauchte.
II. 0·7929 *g* bei 120° getrockneter Substanz gaben ein saures Destillat, welches 73·2 *cm*³ Natronlauge verbrauchte.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für den Gehalt von		
	I.	II.	5 Acetyl	6 Acetyl	7 Acetyl
Acetyl	40·51	40·67	34·13	38·39	42·15

Nach diesen Resultaten erscheint es am wahrscheinlichsten, dass sechs Acetyle abgespalten worden sind.

Digitized by Google

Wir haben jedoch selbstverständlich das Bedürfniss empfunden, den Nachweis mit grösserer Schärfe zu führen und daher noch eine ganze Reihe dahin zielender Versuche ausgeführt.

Die praktisch vollständige Unlöslichkeit des Acetylproductes in kaltem Wasser und selbst in verdünnter Essigsäure liess es geeignet erscheinen, durch Controle der Ausbeute des aus einer gewogenen Menge Scoparins erhaltenen Acetylproductes, die Anzahl der Acetyle, welche eingeführt werden, zu ermitteln.

Bei 120° getrocknetes Scoparin wurde mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron fünf Stunden gekocht, die Substanz nach dem Erkalten in Wasser gegossen, der sich nach einiger Zeit ausscheidende feste Kuchen nach theilweiser Neutralisation der Essigsäure mit Natronlauge, unter der Flüssigkeit fein zerrieben, auf ein bei 100° getrocknetes gewogenes Filter gebracht, gründlich mit kaltem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen bei 100° gewogen. Das Filtrat und die Waschwässer waren vollkommen farblos und färbten sich beim Kochen mit Kalilauge nicht gelb, wodurch bewiesen wird, dass weder unverändertes Scoparin, noch Acetylscoparin in Lösung war.

2·1475 *g* Substanz lieferten auf diese Weise behandelt 3·4458 *g* Acetylproduct.

An Pentaacetylproduct hätten entstehen müssen 3·2213 *g*.
» Hexaacetylproduct » » » 3·4360 *g*.
» Heptaacetylproduct » » » 3·6508 *g*.

Von der theoretischen Menge wären demnach, in Procenten ausgedrückt, entstanden, unter Voraussetzung der Bildung eines

Penta-	Hexa-	Hepta-
	Acetylproductes	
106·97	100·28	94·38

Es macht also auch diese Bestimmung die Bildung eines Hexaacetylproductes im höchsten Grade wahrscheinlich.

Digitized by Google

Es wurde ferner eine Moleculargewichtsbestimmung auf kryoskopischem Wege im Eykman'schen Depressimeter gemacht. Der als Lösungsmittel angewandte Eisessig gestattete jedoch nur in einer einzigen Concentration zu beobachten, da die zweite zugesetzte Quantität Acetylscoparin sich selbst bei mässigem Erwärmen nicht mehr vollständig löste. (Constante für Eisessig = 39.)

Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Concentration	Depression	Gefundenes Molecular-Gewicht	Berechnetes Moleculargewicht	
					5 Acetyl	6 Acetyl
11·993	0·3099	2·5840	0·162	622	630	672

Diese Bestimmung lässt es selbstverständlich unentschieden, ob fünf oder sechs Acetyle vorliegen. Aus der Lösung konnte das Acetylproduct unverändert, vollkommen weiss und mit dem gleichen Schmelzpunkte, wie früher beobachtet war, wiedergewonnen werden.

Wir haben nun auch versucht, nach der Siedemethode zu einem Resultate zu gelangen.

Lösungsmittel: Eisessig (Constante = 25·3).

Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Concentration	Erhöhung	Gefundenes Molecular-gewicht
I. 17·910	0·3981	2·2228	0·097	579
II. »	0·6694	3·7376	0·178	531
III. »	0·8699	4·8570	0·231	532

Diese Bestimmungen würden im besten Falle, das ist bei der grössten beobachteten Verdünnung die Gegenwart von nur vier Acetyl erweisen; der Umstand aber, dass das Moleculargewicht bei wachsender Concentration kleiner wird, sowie, dass die Lösung sich beim Kochen röthlichbraun färbte, und dass aus derselben das Acetylproduct nicht unverändert, sondern röthlich gefärbt und theilweise schmierig wiedergewonnen wurde, dass

Digitized by Google

es ferner schon unter 200° sich verflüssigte, zeigt, dass eine partielle Zersetzung der Substanz stattgefunden habe, und es ist demnach dem gefundenen Moleculargewichte Beweiskraft nicht zuzusprechen. Es war daher nothwendig, die Bestimmung unter Anwendung eines anderen Lösungsmittels zu wiederholen; wir haben Benzol gewählt, obwohl es für Acetylscoparin ein geringes Lösungsvermögen besitzt, und wie vorauszusehen die Siedepunktserhöhung nur bei Einer Concentration beobachtet werden konnte. (Constante für Benzol = 26·7.)

Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Concentration	Erhöhung	Gefundenes Moleculargewicht	Berechnetes Moleculargewicht für 6 Acetyle
I. 17·800	0·2247	1·2623	0·050	674	672
II. 18·656	0·1859	0·9965	0·039	682	

Diese Bestimmungen ergeben also genau das dem Hexaacetylscoparin zukommende Moleculargewicht, für welches die Acetylbestimmungen durch Destillation und die Resultate der quantitativen Synthese mit grösster Wahrscheinlichkeit sprechen und von dem auch das bei der kryoskopischen Methode in Eisessig erhaltene Resultat keine allzu grosse Abweichung zeigt. Trotzdem hielten wir es für erwünscht, weitere Belege für die Richtigkeit dieser Grösse beizubringen, und es wurden noch Moleculargewichtsbestimmungen in Phenol ausgeführt; diese erwiesen sich aber als ganz unbrauchbar; es berechneten sich aus den Beobachtungen die Moleculargewichte 272, 303, 301, also Grössen, welche sogar weit unter dem Moleculargewichte (420) des Scoparins selbst liegen. Dementsprechend zeigte sich die angewandte Substanz vollkommen zersetzt.

Schliesslich haben wir noch durch die Bestimmung des Methoxyls einen Anhaltspunkt für die Moleculargrösse des Acetylscoparins zu gewinnen versucht.

I. 0·6606 *g* bei 120° getrockneter Substanz gaben 0·1849 *g* Jodsilber.

II. 0·7150 *g* bei 120° getrockneter Substanz gaben 0·2070 *g* Jodsilber.

Digitized by Google

III. 0·7897 *g* bei 120° getrockneter Substanz gaben 0·2138 *g* Jodsilber.

IV. 0·7981 *g* bei 120° getrockneter Substanz gaben 0·2254 *g* Jodsilber.

V. 0·2186 *g* bei 120° getrockneter Substanz gaben 0·0673 *g* Jodsilber.

VI. 0·5964 *g* bei 120° getrockneter Substanz gaben 0·1720 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
$O.CH_3$.....	3·69	3·82	3·57	3·73	4·07	3·80

Diese Bestimmungen, welche mit Präparaten von verschiedener Darstellung mit ganz besonderer Sorgfalt ausgeführt worden sind, ergaben unter einander in recht befriedigender Übereinstimmung stehende Zahlen, welche aber alle offenbar zu niedrige Werthe darstellen, wie aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich:

Gefunden im Mittel	Berechnet für Acetylscoparin					
	Penta	Hexa	Hepta	Octo	Nono	Deka
3·78	4·92	4·61	4·34	4·10	3·88	3·69

Wenn auch der procentische Fehler unter der durch das vorstehend mitgetheilte analytische Materiale gerechtfertigten Voraussetzung eines Hexaacetylproductes nicht übermässig gross erscheint, so ist doch der absolute Fehler viel grösser, als bei der so ausgezeichnete Resultate liefernden Zeiselschen Methode vorzukommen pflegt.

Unsere Methoxylbestimmungen würden auf die Gegenwart von neun Acetylgruppen hinweisen, was durch die nach anderen Methoden ausgeführten Bestimmungen, sowie durch andere Erfahrungen, die im Folgenden mitgetheilt werden sollen, sehr unwahrscheinlich, wenn nicht ganz ausgeschlossen, erscheint.

Was übrigens die Eignung der Methoxylbestimmung zur Controle des Moleculargewichtes in unserem Falle betrifft, so möchten wir darauf aufmerksam machen, dass wir wohl berechtigt waren, hievon einen befriedigenden Erfolg zu erwarten,

Digitized by Google

was bei oberflächlicher Beurtheilung, wegen der geringen Differenzen der verschiedenen Acetylderivate im Procentgehalte an Methoxyl bezweifelt werden könnte; es wird dies aus einem Falle leicht ersichtlich werden, für welchen wir die theoretischen Quantitäten des zu erwartenden Jodsilbers für die verschiedenen Acetylproducte berechnet haben:

Bei der Bestimmung IV hätte die gewogene Menge Acetylproductes $= 0{\cdot}7981\,g$, welche uns nur $0{\cdot}2254\,g$ Jodsilber ergab, liefern müssen, wenn es enthielt

	Acetyle					
	5	6	7	8	9	10
AgJ . . .	0·2977	0·2791	0·2626	0·2481	0·2350	0·2233

Es ergibt sich daher für die gewogene Menge Substanz, selbst zwischen der Menge Jodsilber, die dieselbe als Nono- oder Dekaacetylderivat liefern müsste, eine Differenz von $0{\cdot}0117\,g$, was bedeutend mehr ist, als die gewöhnlichen Fehler der Methoxylbestimmungen betragen.

Den Grund dieses Fehlers zu ermitteln oder ihn zu vermeiden, ist uns leider nicht gelungen,[1] doch wollen wir nicht unterlassen, darauf aufmerksam zu machen, dass auch die Methoxylbestimmung im Scoparin selbst uns seinerzeit Zahlen lieferte, die zwar keinen Zweifel über die Anzahl der Methoxylgruppen zuliessen, aber doch um nahezu Ein Procent unter dem berechneten Werthe lagen und mit einem absoluten Fehler von $-0{\cdot}017\,g$, beziehungsweise $-0{\cdot}016\,g$ Jodsilber behaftet waren;

[1] Wir haben sämmtliche Methoxylbestimmungen, die in dieser Arbeit mitgetheilt sind, mit dem von Benedikt modificirten Apparate ausgeführt. Um dem Einwurfe zu begegnen, dass etwa die von der ursprünglichen Zeisel'schen etwas abweichende Versuchsanordnung weniger genaue Resultate ergebe, haben wir chemisch reine Veratrumsäure in demselben Apparate auf Methoxylgehalt untersucht.

$0{\cdot}2489\,g$ Substanz gaben $0{\cdot}6442\,g$ Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(CH_3O)_2 . C_6H_3COOH$
$O.CH_3$	34·06	34·06

Es erscheint infolge der ausgezeichneten Übereinstimmung des gefundenen mit dem berechneten Methoxylgehalte obiges Bedenken nicht begründet.

Digitized by Google

hingegen haben die Methoxyl- plus Äthoxylbestimmungen im Äthylscoparin, sowie auch im acetylirten Äthylscoparin, wie nachstehend mitgetheilt werden soll, Zahlen geliefert, welche nur innerhalb der der Zeisel'schen Methode anhaftenden Fehlergrenzen von den theoretischen abweichen. Unsere Methoxylbestimmungen, welche den Moleculargewichtsbestimmungen, die vorstehend mitgetheilt sind, vorausgegangen waren, liessen uns wegen des grossen Vertrauens, welches die Zeisel'sche Methode für sich in Anspruch nehmen darf, den Fall in Erwägung ziehen, ob nicht etwa das Scoparin selbst ein höheres Moleculargewicht als der Formel $C_{20}H_{20}O_{10}$ entspricht, besitze; in der That lassen sich nahezu alle im Laufe unserer Untersuchungen gemachten analytischen Beobachtungen mit der Formel $C_{22}H_{22}O_{11}$ in ziemlich befriedigende Übereinstimmung bringen; das Acetylproduct wäre dann ein Heptaacetylproduct mit dem Moleculargewicht 756 und der gefundene Methoxylgehalt (im Mittel 3·78%) würde mit dem berechneten (4·10%) viel besser, wenn auch noch immer nicht gut stimmen. Gegen diese Annahme sprechen aber sämmtliche mit dem Scoparin und dessen Derivaten ausgeführten Moleculargewichtsbestimmungen. Wir verhehlen uns zwar nicht, dass diese wegen des grossen Moleküls und der daher geringen zur Beobachtung gelangenden Depressionen, beziehungsweise Erhöhungen, gewiss nicht sehr genaue Resultate erwarten lassen, immerhin dürften sie aber genügend verlässlich sein, um zwischen den Moleculargewichten für:

Scoparin.....420 oder 462,
Acetylscoparin .....672 » 756,
Äthylacetylscoparin .....658 » 742

die Entscheidung zu gestatten.

Man könnte daher in die Versuchung kommen, mit Schall[1] anzunehmen, dass das Methyl in einzelnen Fällen sich der Bestimmung nach Zeisel entziehen könne. Wir enthalten uns aber vorläufig in dieser Beziehung eine Ansicht auszusprechen, indem wir uns vorbehalten, auf diesen Gegenstand bei anderer Gelegenheit zurückzukommen.

---

[1] Ber. d. d. chem. Ges., XXVII, 527.

Digitized by Google

Jedenfalls sprechen die Resultate unserer Methoxylbestimmungen bei Zugrundelegung der Formel $C_{20}H_{20}O_{10}$ eher für eine Anzahl von Acetylgruppen, die grösser ist als sechs, als für eine kleinere, und da die übrigen als einwurfsfrei zu bezeichnenden Versuche zur Zahl von sechs Acetylen führen, betrachten wir das beschriebene Acetylproduct als Hexaacetylscoparin.

Benzoylscoparin.

Die Zusammensetzung der Benzoylderivate des Scoparins differirt im Kohlenstoffgehalt so bedeutend, dass zu hoffen war, die Frage nach der Anzahl der Hydroxylgruppen im Scoparin werde sich durch die Elementaranalyse feststellen lassen, wenn es gelingt, ein vollkommen benzoylirtes Scoparin in reinem Zustande darzustellen, und es werde dadurch eine Bestätigung der bei dem Acetylproducte gemachten Beobachtungen gewonnen werden können.

2 *g* Scoparin, 10 *g* Benzoesäureanhydrid und 1 *g* trockenes Natriumbenzoat wurden sechs Stunden im Ölbade auf 190° erhitzt, hierauf die Masse mit zweiprocentiger Natronlauge übergossen und über Nacht in der Kälte stehen gelassen. Es hatte sich in der alkalischen Flüssigkeit ein braunes Pulver ausgeschieden, welches abfiltrirt, mit Wasser gründlich gewaschen und nachdem es lufttrocken geworden war, zur Reinigung mit Alkohol gekocht wurde. Es löste sich darin vollkommen auf, und beim Erkalten schied sich ein dunkel gefärbtes, amorphes Pulver aus; dasselbe wurde abfiltrirt, mit Alkohol, Äther und Wasser ausgiebig gewaschen, dann nochmals in heissem Alkohol gelöst. Nun schied sich beim Erkalten ein hellgelbes, bei 145° schmelzendes Pulver aus, welches abfiltrirt und nach dem Trocknen bei 100° analysirt (I) wurde; der Rest wurde nochmals umkrystallisirt; er zeigte nun den Schmelzpunkt 148—150°, der sich nach nochmaliger Krystallisation nicht mehr änderte, und gab die bei Analyse (II) gefundenen Zahlen.

I. 0·2792 *g* Substanz gaben 0·7261 *g* Kohlensäure und 0·1056 *g* Wasser.

II. 0·1989 *g* Substanz gaben 0·5172 *g* Kohlensäure und 0·0741 *g* Wasser.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	5 Benzoyl	6 Benzoyl
C	70·92	70·92	70·21	71·26
H	4·20	4·14	4·25	4·21

Das analysirte Product entspricht daher in seiner Zusammensetzung einem Hexabenzoylscoparin.

Wir bemerken, dass wir bei dem Versuche der Darstellung eines Benzoylproductes nach der Methode von Baum-Baumann, selbst nach zweimaliger Behandlung mit Benzoylchlorid und Kaliumhydroxyd, die Benzoylirung nicht so weit treiben konnten. Die im Äusseren sich von dem beschriebenen Hexabenzoylproducte kaum unterscheidenden Präparate hatten einen kleineren Kohlenstoffgehalt, waren daher nicht vollkommen benzoylirt.

Monoäthylscoparin.

Die Darstellung wurde entsprechend den in unserer ersten Abhandlung mitgetheilten Erfahrungen, wonach es gelang, ein Monoäthylscoparin zu isoliren, abgeändert, insoferne eine geringere Quantität Kaliumhydroxyd und Jodäthyl zur Anwendung kam.

20 *g* Scoparin wurden mit einer Lösung von 3 *g* Ätzkali (wasserfrei) in eineinhalb Liter Alkohol übergossen und 4 *g* Jodäthyl zugefügt. Beim Kochen färbt sich die Lösung dunkelgelb, während der gebildete intensiv gelbe Niederschlag, die schwer lösliche Kaliverbindung des Scoparins, allmälig in Lösung geht; es werden, sobald Neutralität eingetreten, noch 3 *g* Kalihydrat und 3 *g* Jodäthyl hinzugefügt und weiter gekocht; der gelbe Niederschlag ist nach sechsstündigem Kochen gelöst, die früher dunkelgelbe Lösung hellgelb. Es wurde weiter gekocht, wobei bald ein hellgelber krystallinischer Niederschlag zur Ausscheidung kam, der von der kochenden Lösung abfiltrirt, mit heissem Alkohol gewaschen, den Schmelzpunkt 270° zeigte und $6^1/_4$ *g* wog. Vom Filtrat wurde ein Theil des Alkohols abdestillirt, wodurch eine weitere Menge von abermals $6^1/_4$ *g* der Substanz, vom Schmelzpunkt 268°, ausgeschieden wurde.

Digitized by Google

Dem Filtrate hievon, wurden noch 2 *g* Kaliumhydroxyd und 5 *g* Jodmethyl zugesetzt und gekocht, dann ein Theil des Alkohols abdestillirt; es krystallisirt eine beträchliche Menge aus, die aber viel Jodkalium enthält. Zur Entfernung desselben wird mit Wasser behandelt; es entsteht ein zäher, schmierseifenähnlicher Leim; beim Kochen mit Wasser ballt sich bald ein flockiger, hellgelber Niederschlag zusammen, der abgesaugt und mit kochendem Wasser gewaschen wird, bis keine Jodreaction mehr eintritt.

Der Rückstand wog $5^1/_4$ *g*, sein Schmelzpunkt lag bei 262°. Es waren demnach aus 20 *g* Scoparin 17·75 *g* nahezu reines Äthylscoparin erhalten worden; aus den letzten Mutterlaugen, die stark verschmiert waren, liess sich nichts mehr gewinnen.

Wir haben die auf diesem Wege erhaltene Substanz, die schwer in Benzol, leichter in kochendem Eisessig löslich ist, nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol, wodurch der früher beobachtete Schmelzpunkt 272° (unter Gasentwicklung) erreicht wurde, mit nachstehendem Resultate analysirt:

0·2158 *g* Substanz gaben 0·4667 *g* Kohlensäure und 0·1070 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden[1]	Berechnet für $(C_2H_5).C_{20}H_{19}O_{10}$
C	58·98	58·93
H	5·51	5·36

Die Bestimmung von Methoxyl plus Äthoxyl lieferte folgende Zahlen:

0·3234 *g* Substanz gaben 0·3335 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(OCH_3)(OC_2H_5)C_{19}H_{16}O_8$
$O.CH_3+O.C_2H_5$	16·68	16·96

[1] Die in der Abhandlung I mitgetheilte Analyse dieser Substanz hatte ergeben C = 58·88, H = 5·63%.

Digitized by Google

Zu dem bereits in der ersten Abhandlung über das Äthylscoparin Gesagten sei ergänzend nachgetragen, dass es bei Wasserbadtemperatur Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung reducirt; zehnstündiges Kochen in alkoholischer Lösung bringt keine Veränderung hervor; es verhält sich demnach Äthylscoparin in dieser Beziehung verschieden vom Scoparin.

Bei dieser Darstellungsweise entsteht also neben untergeordneten Mengen schmieriger Producte als Hauptproduct in guter Ausbeute Monoäthylscoparin; bei Anwendung grösserer Quantitäten von Kalihydrat und Jodäthyl bildet sich nur wenig dieses Derivates, und es gelang aus dem Reactionsproduct sonst nichts Brauchbares zu isoliren, wie wir bereits in unserer ersten Mittheilung erwähnt haben. Wir werden übrigens die Versuche, höher äthylirte Scoparine zu erhalten, fortführen.

Acetyläthylscoparin.

Äthylscoparin wurde mit einem grossen Überschusse von Essigsäureanhydrid unter Zusatz von entwässertem Natriumacetat fünf Stunden gekocht; nach dem Erkalten hatte sich ein Krystallkuchen ausgeschieden, der mit Wasser übergossen wurde. Nach längerem Stehen wurde die harte, röthliche Masse von der essigsauren Lösung filtrirt, unter Wasser gepulvert, wodurch sie weiss wurde, mit Wasser gründlich gewaschen und dann aus warmem Alkohol umkrystallisirt, welcher die Substanz leicht zu schwach gelblicher, stark blau fluorescirender Lösung aufnimmt. Beim Erkalten scheiden sich sehr zarte, weisse, gewöhnlich zu Büscheln vereinigte Nädelchen aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren ihr Verhalten im Schmelzpunktsbestimmungsapparat nicht ändern. Es findet bei 120° schwaches Sintern statt; die Substanz wird allmälig durchsichtig und hängt in Form eines Cylinders an einer Seite der Wand des Haarröhrchens (offenbar in harzigem Zustande), bei 140—141° erscheint deutlich der Meniscus und ist diese Temperatur daher als Schmelzpunkt der Substanz zu betrachten. Beim Erkalten erstarrt dieselbe zu einem harten, durchsichtigen Harze.

Digitized by Google

Die Substanz ist in heissem Alkohol, Eisessig und Holzgeist leicht löslich; Benzol nimmt selbst in der Kälte viel davon auf; beim Verdunsten des Benzols hinterbleibt eine amorphe, glasartige Masse, die nach einiger Zeit weiss und undurchsichtig wird. In Petroleumäther und Äther ist die neue Verbindung sehr schwer löslich, so dass man dieselbe aus der alkoholischen oder Benzollösung durch diese Flüssigkeiten ausfällen kann.

Bei der Analyse wurden nachstehende Zahlen aus Präparaten verschiedener Darstellung erhalten.

I. 0·2538 *g* bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·5442 *g* Kohlensäure und 0·1179 *g* Wasser.

II. 0·1987 *g* bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·4241 *g* Kohlensäure und 0·0932 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für		
	I.	II.	Tetra-acetyläthyl	Penta-acetyläthyl	Hexa-acetyläthyl
C	58·48	58·21	58·44	58·36	58·29
H	5·16	5·21	5·19	5·16	5·14

Es geht aus denselben mit Sicherheit hervor, dass mindestens vier Acetyle eingetreten sind, doch stimmen die erhaltenen Resultate ebensogut auch auf fünf oder sechs Acetyle, die Differenzen zwischen den für diese Acetylderivate berechneten Zahlen sind eben sehr gering.

Zieht man in Erwägung, dass nach früher Entwickeltem das Acetylscoparin ein Hexaproduct ist, so muss man mit dem gleichen Grade von Wahrscheinlichkeit annehmen, dass in das Äthylscoparin fünf Acetyle eingetreten sind, da es sowie das Acetylscoparin in Alkalien unlöslich ist und mit Eisenchlorid nicht reagirt, somit kein Hydroxyl mehr enthält.

Die Darstellung unter quantitativer Controle führte zu nachstehendem Ergebniss:

I. 1·9584 *g* trockenes Äthylscoparin wurden in oben beschriebener Weise acetylirt, das Product in Wasser gegossen, fein zerrieben, gründlich mit Wasser gewaschen und nach dem

Digitized by Google

Trocknen auf ein gewogenes Filter gebracht. Das entstandene Acetylproduct wog 2·6809 *g*, während von einem Tetraacetylproduct hätten erhalten werden sollen 2·6928 *g* und von einem Pentaacetylproducte 2·8764 *g*.

II. 1·1166 *g* Äthylscoparin gaben 1·5409 *g* Acetyläthylscoparin, während von einem Tetraacetylproduct 1·5353 *g* und von einem Pentaacetylproducte 1·6400 *g* hätten entstehen müssen.

Von der theoretischen Menge wären demnach, in Procenten ausgedrückt, entstanden:

unter Voraussetzung eines Tetraacetylproductes		unter Voraussetzung eines Pentaacetylproductes	
I.	II.	I.	II.
99·56	100·35	93·20	93·96

Trotz der vorzüglichen Übereinstimmung, oder richtiger, gerade wegen dieses Umstandes, im Vereine mit den übrigen Anhaltspunkten, welche uns zur Beurtheilung dieser Frage zu Gebote stehen, möchten wir doch nicht den Schluss ziehen, dass ein Tetraacetylproduct vorliege, denn wir haben uns überzeugt, dass die neue Acetylverbindung selbst in stark verdünnter Essigsäure sehr merklich löslich ist. In der That färbten sich die Waschwässer beim Erwärmen mit Alkali gelb, was auf die Verseifung noch gelösten Acetyläthylscoparins hindeutet. Wir glauben daher, es mit dem Pentaacetyläthylscoparin zu thun zu haben. Wir haben nun, um womöglich grössere Sicherheit zur Entscheidung dieser Frage zu erlangen, auch bei dem Acetyläthylscoparine alle jene Methoden angewandt, die beim Acetylscoparin selbst zur Annahme geführt haben, es enthalte sechs Acetyle.

I. 0·9002 *g* Acetyläthylscoparin wurden mit 40% Natronlauge (aus Natrium bereitet) verseift, mit Phosphorsäure angesäuert und zuletzt im Wasserstoffstrome destillirt. Zur Neutralisation des sauren Destillates wurden verbraucht 63·5 cm^3 Natronlauge (Titer: 1 cm^3 = 0·0040975 *g* Natronhydrat).

II. 0·7012 *g* Acetyläthylscoparin in gleicher Weise behandelt lieferten ein Destillat, das zur Neutralisation 51·9 cm^3 derselben Natronlauge verbrauchte.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	Tetraacetyl	Pentaacetyl
Acetyl	31·07	32·60	27·92	32·67

Die erhaltenen Zahlen stehen demnach in genügender Übereinstimmung mit den von einem Pentaacetyläthylscoparin geforderten.

Die Moleculargewichtsbestimmung des Äthylacetylscoparins in Eisessig nach der Siedemethode führte in drei Concentrationen zu

$$M = 548, 543, 429,$$

die Flüssigkeit hatte sich roth gefärbt; es war also wie bei dem Acetylscoparin selbst in diesem Lösungsmittel Zersetzung eingetreten. Die Bestimmung in Benzol nach der Siedemethode (Constante = 26·7) ergab nachstehendes Resultat:

	Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Concentration	Erhöhung	Gefundenes Moleculargewicht	Berechnet für Pentaacetyläthylscoparin
1	15·67	0·3790	2·4186	0·089	725	658
2	»	0·7210	4·6011	0·169	727	
3	»	0·9071	5·7888	0·202	765	
4	»	1·0310	6·5794	0·226	777	
1	16·51	0·2872	1·7395	0·072	**645**	

Wie die meisten Substanzen, so zeigt auch das Acetyläthylscoparin bei wachsender Concentration in Benzol ein ziemlich rasches Ansteigen des Moleculargewichtes; in genügend grosser Verdünnung berechnet sich aus der Siedepunktserhöhung das Moleculargewicht, das einem Pentaacetylderivate entspricht.

Zu demselben Resultate gelangt man hier auch bei der Bestimmung von Methoxyl plus Äthoxyl, da sich aus nachstehenden Zahlen das Moleculargewicht 681 berechnet, während dasjenige des Pentaacetyläthylscoparin 658 beträgt.

Digitized by Google

0·6556 *g* Substanz lieferten 0·4521 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für Pentaacetyläthylscoparin
$O.CH_3+O.C_2H_5$....	11·16	11·55

Es erscheint somit durch die Untersuchung des Äthylscoparins und seines Acetylproductes sowohl die Formel $C_{20}H_{20}O_{10}$ für Scoparin, als auch die Zahl von sechs Hydroxylgruppen im Moleküle dieser Verbindung, von fünf Hydroxylgruppen, in seinem Monoäthylderivat sichergestellt.

Monomethylscoparin.

Die Darstellung dieser Verbindung im Zustande vollkommener Reinheit ist trotz zahlreicher, unter mannigfach veränderten Bedingungen ausgeführter Versuche leider nicht gelungen. Kocht man vollkommen reines, getrocknetes Scoparin mit der für eine Hydroxylgruppe berechneten Menge Ätzkali oder Ätznatron in methylalkoholischer Lösung, so entsteht ein gelber, schwer löslicher Niederschlag der Kaliverbindung, welche abfiltrirt und mit Holzgeist gewaschen sich zersetzt, indem das Alkali allmälig in Lösung geht. Kocht man unter Zusatz von überschüssigem Jodmethyl, so geht der Niederschlag nach längerem Kochen in Lösung, und man kann die Flüssigkeit sehr stark einengen, ohne dass eine Ausscheidung erfolgt; beim Abkühlen der concentrirten Flüssigkeit scheiden sich dann schöne rhombische Blättchen ab, welche auch unter dem Mikroskop den Eindruck vollkommener Homogenität machen; dieselben zeigen im Schmelzpunktsbestimmungsapparate ein eigenthümliches Verhalten; bei 175° fängt die Substanz zu sintern an, ist bei 185° geschmolzen, um dann wieder fest zu werden und bei 252—253° abermals zu schmelzen. Dieses Verhalten legte selbstverständlich, trotz der scheinbaren Homogenität, die Vermuthung nahe, dass die Methylirung der in den früheren Versuchen äthylirten Hydroxylgruppe noch nicht vollendet sei; es wurde daher die Behandlung mit Kaliumhydroxyd (1 Molekül) und Jodmethyl nochmals wiederholt, und als sich bei dem erhaltenen Producte dieselben Erscheinungen

Digitized by Google

zeigten, noch ein drittesmal. Das Verhalten des Reactionsproductes erfuhr dadurch keine wesentliche Änderung, nur dass die einzelnen Wahrnehmungen, welche beim Erhitzen gemacht wurden, gegen die oben angeführten um einige Grade verschoben waren, doch lag die Temperatur des zweiten Schmelzens immer bei 252°. Wurde die Darstellung unter Überdruck einer vorgelegten, etwa zwei bis drei Decimeter hohen Quecksilbersäule ausgeführt oder unter dem gleichen Überdruck Natriummethylat statt Kaliumhydroxyd angewendet, so wurde, selbst wenn nach eingetretener Neutralität die berechneten Mengen Kaliumhydroxyd und Jodmethyl wieder zugesetzt wurden, an dem Resultate nichts geändert; jedesmal wurden die bereits beschriebenen schönen rhombischen Blättchen erhalten, welche beim Schmelzen immer das angeführte Verhalten zeigten.

Die Anwendung der Druckflasche bei der Reactionstemperatur des kochenden Wasserbades führte zu dem gleichen Resultate; wurde unter diesen Umständen aber Kaliumhydrooxyd und Jodmethyl über eine gewisse Menge hinaus angewendet, so erfolgte eine weitergehende Umwandlung, nach welcher aus der Lösung nichts mehr auskrystallisirte, und erst bei sehr starker Concentration schied sich ein Syrup aus, der in Wasser ausserordentlich löslich, auch nach dem Ansäuern, an Äther nur aus dem Jodkalium frei gewordenes Jod, nebst einer Spur schmieriger, organischer Substanz abgab.

Wir mussten nun, nachdem auch mehrfaches Umkrystallisiren aus Holzgeist, Alkohol, Weingeist oder Wasser, in welchen Flüssigkeiten bei Siedehitze leicht Lösung erfolgt, eine Veränderung der Substanz nicht herbeiführte, zur näheren Untersuchung derselben schreiten.

In wässeriger Kalilauge löst sich eine Probe des neuen Productes leicht auf, scheidet aber bald ein krystallinisches Salz ab, das sich beim Übergiessen mit Alkohol nicht sofort löst, bei anhaltendem Waschen aber ebenso in Lösung geht wie die gelbe Alkaliverbindung des Scoparins, welche selbst, wie wir uns durch sehr häufig wiederholte Versuche überzeugt haben, aus den wässerigen Alkalilösungen unter gar keinen Verhältnissen zur Ausscheidung kommt. Besonders betont soll

Digitized by Google

auch werden, dass die methylirte Verbindung sowohl aus wässeriger, methylalkoholischer, als auch aus alkoholischer oder weingeistiger Lösung immer krystallinisch, nie gelatinös zur Ausscheidung kommt, während wir das Scoparin aus wässeriger und rein alkoholischer ausschliesslich, aus verdünnt alkoholischer sehr häufig gelatinös sich ausscheiden sahen.

Diese Beobachtung spricht nicht dafür, dass die Substanz, welche durch ihr eigenthümliches Verhalten beim Erhitzen sich der Unreinheit verdächtig zeigt, unverändertes Scoparin enthalte; auch die Reaction mit Eisenchlorid spricht nicht für diese Beimengung; während trockenes Scoparin mit diesem Reagens übergossen sofort eine äusserst intensive grünbraune Färbung gibt, verhält sich die neue Verbindung diesbezüglich gerade so wie Äthylscoparin, das heisst es erfolgt unmittelbar keine Farbenreaction, bei längerem Stehen tritt dieselbe sehr allmälig bis zu grosser Intensität ansteigend auf, infolge von Erwärmung aber sofort. Wir haben uns überzeugt, dass diese Reaction aber sofort eintritt, wenn man Äthylscoparin oder das durch Methylirung entstandene Product auch nur mit einer ganz untergeordneten Menge Scoparin innig vermischt, mit Eisenchlorid benetzt.

Bei der Analyse lieferten 0·2115 *g* bei 100° getrocknete Substanz 0·4466 *g* Kohlensäure und 0·0982 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{22}O_{10}$	Berechnet für $C_{20}H_{20}O_{10}$
C	57·59	58·06	57·14
H	5·16	5·07	4·76

Die gefundenen Zahlen liegen in der Mitte zwischen jenen, welche Scoparin und Methylscoparin fordern; nachdem aber das Scoparin sich als sehr schwer verbrennlich erwiesen hat, das Deficit an Kohlenstoff daher auch bei der neuen Verbindung auf diesen Umstand zurückgeführt werden konnte, hielten wir es für zweckentsprechend, die Reinheit unseres Präparates durch eine Methoxylbestimmung zu controliren.[1] Es

[1] Angesichts der beim Acetylscoparin gemachten Erfahrungen erscheint diese Controle wohl von zweifelhaftem Werthe.

Digitized by Google

wurden an drei Präparaten von verschiedenen Darstellungen nachstehende Resultate erhalten:

I. 0·2727 *g* Substanz gaben 0·2282 *g* Jodsilber.
II. 0·1925 *g* Substanz gaben 0·1723 *g* Jodsilber.
III. 0·2513 *g* Substanz gaben 0·2402 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	$C_{19}H_{16}O_8(OCH_3)_2$	$C_{19}H_{17}O_9(OCH_3)$
$O.CH_3$	11·04	11·80	12·60	14·28	7·38

Ein Gemisch von gleichen Molekülen Scoparin und Methylscoparin würde den Methoxylgehalt von 10·83, von zwei Molekülen Methylscoparin und einem Molekül Scoparin 11·98 Procenten ergeben, was annähernd den von uns ermittelten Zahlen entsprechen würde.

Das Verhalten bei der Krystallisation und gegen Eisenchlorid lässt es uns aber im höchsten Grade unwahrscheinlich erscheinen, dass hier ein solches Gemisch vorliege, und sind wir viel eher geneigt anzunehmen, dass ein Theil der entstandenen Methylverbindung in irgend einer Weise mit Scoparin in Verbindung getreten sei.

Mit Rücksicht auf die grosse Anzahl vergeblicher Versuche, welche zur Reindarstellung des Methylscoparins angestellt worden sind, haben wir diesen Gegenstand vorläufig nicht weiter verfolgt.

Einwirkung von Kalihydrat auf Scoparin.

10 *g* Scoparin wurden mit 120 cm^3 einer sechs- bis siebenprocentigen Kaliumhydroxydlösung sechs Stunden am aufsteigenden Kühler gekocht; die Substanz löst sich sofort zu einer dunkelgrünlichgelben Flüssigkeit, die sich allmälig noch dunkler bis schwarzbraun färbt. Hierauf wurde Kohlensäure eingeleitet, wodurch ein dunkler, gelatinöser Niederschlag in nicht unbeträchtlicher Menge ausgeschieden wurde, der nach dem Umkrystallisiren aus Wasser leicht als unverändertes

Digitized by Google

Scoparin[1] (Schmelzpunkt 206°, Eisenreaction) erkannt werden konnte. Das alkalische Filtrat von dieser Ausscheidung wurde mit Äther bis zur Erschöpfung ausgeschüttelt; der ätherische Rückstand, ein gelblich gefärbtes Öl, erstarrt nach dem Zusatz von Wasser und löst sich darin, wenn auch nicht allzu leicht, auf. Beim Erkalten fallen schwach gelblich gefärbte, glasglänzende, kurze Prismen aus, die bei 115° schmelzen und den Schmelzpunkt nach weiterem Umkrystallisiren nicht mehr ändern. Die Substanz siedet bei circa 300°.

Die Analyse führte zur einfachsten Formel $C_9H_{10}O_3$.

0·2058 *g* Substanz gaben 0·4836 *g* Kohlensäure und 0·1134 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}O_3$
C	64·75	65·06
H	6·12	6·02

Die Substanz wird von kaltem Wasser nicht benetzt, ist darin schwer, hingegen leicht in kochendem löslich; sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Die wässerige Lösung reducirt ammoniakalische Silberlösung; mit Eisenchlorid gibt dieselbe eine intensive blaue Färbung, die beim Erwärmen der Lösung viel intensiver wird, während die feste Substanz mit Eisenchlorid sich erst beim Erwärmen schwach blau färbt.

Ungefähr 0·05 *g* der Substanz wurden im Silberlöffelchen mit einem kleinen Stückchen Kaliumhydroxyd verschmolzen, die Schmelze angesäuert und die saure Lösung mit Äther extrahirt; der Rückstand hievon gab in Wasser gelöst die Eisenreaction der Protokatechusäure, reducirte ammoniakalische Silberlösung, aber nicht Fehling'sche Lösung. Nach dem

[1] Durch einen besonderen Versuch wurde nachgewiesen, dass aus einer kalt bereiteten alkalischen Scoparinlösung das Scoparin durch Einleiten von Kohlensäure bis zur Übersättigung thatsächlich zur Ausscheidung kommt.

Wir machen darauf aufmerksam, dass anderseits Scoparin durch Natriumcarbonat gelöst wird und sogar Bariumcarbonat beim anhaltenden Kochen mit Wasser zersetzt (siehe Abhandlung I).

Digitized by Google

Erhitzen zwischen zwei kleinen Uhrgläschen wurde eine geringe Quantität eines in Tafeln anschiessenden Sublimates erhalten, das bei 102° schmolz und die Eisenreaction des Brenzkatechins zeigte, ferner sowohl Silber-, als Fehling'sche Lösung reducirte.

Um festzustellen, ob die im Scoparin constatirte Methoxylgruppe sich in diesem Spaltungsproducte des Scoparins befinde, wurde eine Methoxylbestimmung der Substanz gemacht.

0·2353 *g* Substanz gaben 0·3137 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_7O_2(OCH_3)$
$O.CH_3$ ...	17·59	18·65

Es ist durch das Resultat dieser Bestimmung die aufgeworfene Frage im positiven Sinne erledigt.

Acetylproduct. 2 *g* der Verbindung $C_9H_{10}O_3$ wurden mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und 1 *g* geschmolzenem Natriumacetat $2^1/_2$ Stunden am Rückflusskühler im Metallbade im Sieden erhalten. Die Substanz löst sich leicht im Anhydrid. Nach dem Erkalten der dunklen Flüssigkeit wird Wasser zugesetzt; erst nach Zusatz von viel Wasser erfolgt die Ausscheidung eines dunkelgefärbten Öles. Die Flüssigkeit wird mit Natriumcarbonat neutralisirt und das Öl dann mit Äther aufgenommen. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels hinterbleibt ein gelb gefärbtes Öl, welches selbst nach mehrstündigem Stehen nicht erstarrte. In einer Kältemischung wird dasselbe sehr zähflüssig und erstarrt dann plötzlich zu einem sehr festen Krystallkuchen. Eine Probe desselben auf einer Thonplatte vollkommen trockengesaugt, schmilzt bei 48—51°. Das Acetylproduct lässt sich unzersetzt destilliren. Man erhält schöne, blendend weisse Nädelchen vom Schmelzpunkte 57—58°, wenn man die alkoholische Lösung des Destillates mit Wasser vermischt. In Alkohol ist der Körper ausserordentlich leicht löslich; nach dem Verdunsten hinterbleibt die Substanz wieder als öliger Rückstand, welcher aber bei Berührung einer Spur des festen Körpers sofort erstarrt. In Petroleumäther ist die Sub-

Digitized by Google

stanz nahezu unlöslich; sie wurde, zur weiteren Reinigung, mit diesem Lösungsmittel verrieben, das Krystallpulver abgesaugt, wiederholt mit Petroleumäther gewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet. Es stellt ein gelbliches Krystallpulver dar, welches in kalter Kalilauge nicht löslich ist, daher keine Hydroxylgruppe mehr enthält.

0·2680 *g* Substanz ergaben 0·6213 *g* Kohlensäure und 0·1365 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_9O_3(C_2H_3O)$
C.....	63·22	63·46
H.....	5·66	5·77

Es erübrigte, nachdem festgestellt war, dass Ein Sauerstoffatom als Methoxyl, ein zweites als Hydroxyl im Moleküle der Verbindung enthalten ist, die Ermittelung der Function des dritten Sauerstoffatoms. Zu diesem Zwecke wurde versucht, ein Hydrazon darzustellen.

Hydrazon. Nach kurzem Kochen einer alkoholischen Lösung der Verbindung $C_9H_{10}O_3$ mit Phenylhydrazin und Essigsäure wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen und der dadurch gefällte gelbliche Niederschlag aus stark verdünntem Alkohol zweimal umkrystallisirt. Die Substanz wird in bei 125° schmelzenden, hellgelben Nadeln erhalten, die am Lichte bald dunkel werden.

0·3136 *g* Substanz gaben 32 cm^3 feuchten Stickstoff bei 23° C. und 744 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

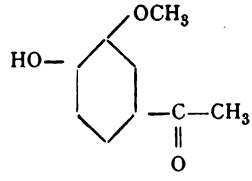
	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}O_2(N_2HC_6H_5)$
N.....	11·25	10·94

Mithin ist die Substanz als ein methoxylirtes und hydroxylirtes Keton oder Aldehyd charakterisirt, und zwar müssen die Gruppen —OH und $—O.CH_3$ sich, wegen der beobachteten

Digitized by Google

Bildung von Protokatechusäure in der dieser Säure zukommenden relativen Stellung, d. i. der meta- und para-Stellung zur dritten Seitenkette befinden.

Unter den bekannten Verbindungen, welche dieser Bedingung entsprechen und die Zusammensetzung $C_9H_{10}O_3$ besitzen, zeigt nun das Acetovanillon:



eine so auffallende Übereinstimmung der Eigenschaften mit der von uns aus dem Scoparin erhaltenen Verbindung, dass an der Identität der beiden Substanzen nicht gezweifelt werden kann.

Das Acetovanillon ist zuerst von Tiemann[1] aus den bei der Oxydation des Aceteugenols neben α-Homovanillinsäure, Vanillinsäure und Vanillin entstehenden harzigen Substanzen in geringer Menge isolirt worden. Obige Formel ist von Tiemann und seinen Schülern[2] in unanfechtbarer Weise sichergestellt worden, sowohl durch Überführung der Verbindung in Vanillinsäure, als durch den Nachweis der Bildung des Ketons bei der Destillation eines Gemenges von vanillinsaurem und essigsaurem Calcium; auch nach der Methode von Nencki und Sieber durch Condensation von Guajacol mit Acetylchlorid ist die Verbindung von Otto[3] erhalten worden.

Die Übereinstimmung unserer Beobachtungen mit jenen der genannten Autoren geht aus nachstehender Zusammenstellung hervor.

	Frühere Beobachter	G. und H.
Schmelzpunkt	115°	115°
Siedepunkt bei norm. Druck...	295°—300°	circa 300°
Eisenreaction	blau	blau

[1] Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 2855.

[2] Ebendaselbst (Neitzel), 2863.

[3] Ebendaselbst, S. 2869.

Digitized by Google

	Frühere Beobachter	G. und H.
Beim Schmelzen mit KOH entsteht	Protocatechusäure	Protocatechusäure
Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung	keine Angabe	wird reducirt
Schmelzpunkt des Acetylproductes	58°	57°—58°
Schmelzpunkt des Hydrazons	125°	125°

Die mit Kohlensäure gesättigte Lösung, welcher durch Äther das Acetovanillon entzogen worden war, wurde mit Schwefelsäure angesäuert; es entsteht eine dunkelgraue flockige Fällung, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren sich als unverändertes Scoparin erwies. Nachdem die Ausbeute an Acetovanillon bei dieser Behandlung eine recht geringe gewesen ist, hingegen eine beträchtliche Menge Scoparin wiedergewonnen wurde, ist auf die weitere Verarbeitung dieses Filtrates verzichtet und die Reaction mit Kalilauge von grösserer Concentration wiederholt worden.

10 *g* Scoparin wurden mit 100 cm^3 12% Lauge fünf Stunden am Rückflusskühler gekocht und nach dem Erkalten mit Äther extrahirt, der aber nichts aufnahm; hingegen wurden nach dem Übersättigen mit Kohlensäure, wodurch diesmal keine Ausscheidung erfolgte, durch Äther ein, nach dem Abdestilliren desselben zurückbleibendes, bald zu Krystallen erstarrendes Öl aufgenommen, welches nach dem Umkrystallisiren $2^1/_2$ *g* reines Acetovanillon (circa 64% der theoretischen Ausbeute) lieferte. Die Flüssigkeit wurde nun angesäuert, wobei eine beträchtliche Menge brauner Flocken ausgeschieden wurde. Dieselben wurden umkrystallisirt und es konnte auf diese Weise nachgewiesen werden, dass etwas unangegriffenes Scoparin in dieser Fällung enthalten war; der Rest, die Hauptmasse ist amorph, nahezu schwarz und konnte aus derselben bisher kein brauchbares Product erzielt werden.

Digitized by Google

Die angesäuerte Lösung wurde mit Äther wiederholt ausgeschüttelt, von den vereinigten Extracten der Äther abdestillirt. Es bleibt ein sauer reagirendes, braunes, dickes Öl (etwa $^1/_2$ *g*) zurück, welches die Wiesner'sche Phloroglucinreaction gibt. Bei dem Versuche der Reindarstellung des Phloroglucins, in üblicher Weise durch Bleifällung, wurde aus dem Filtrate des Schwefelbleiniederschlages eine sehr geringe, zur Analyse lange nicht hinreichende Quantität einer krystallinischen Substanz, die schwach röthlich gefärbt war, den Schmelzpunkt 207° zeigte und die Fichtenholz-Phloroglucinreaction gab, gewonnen.

Nachstehender Versuch mit 20% Kalilauge ausgeführt, ergab folgendes Resultat.

10 *g* Scoparin wurden in 100 cm^3 der Kalilauge gelöst, 5 Stunden gekocht, hierauf mit Wasser verdünnt, mit Schwefelsäure angesäuert. Es scheidet sich ein braunes Harz aus, das mit 10% Kalilauge gekocht, nur Schmieren gibt. Das Filtrat wird mit Äther extrahirt. Der ölige Rückstand wurde mit wenig Wasser versetzt auf dem Wasserbade erwärmt, wobei theilweise Lösung stattfand; beim Erkalten trübte sich die Flüssigkeit milchig, und auch der nicht gelöste ölige Antheil erstarrte zu einem Krystallkuchen. Die Krystalle geben eine Reaction mit Eisenchlorid, welche offenbar keinem reinen Körper zuzuschreiben ist. Phloroglucinreaction deutlich. Es wurde nun mit Kaliumcarbonat neutralisirt, mit Äther ausgeschüttelt, wodurch Acetovanillon abgetrennt wurde; der wieder angesäuerten Flüssigkeit wurde durch Äther eine sehr geringe Menge Phloroglucin entzogen. Die mit Äther extrahirte wässerige Lösung wurde mit Pottasche neutralisirt, concentrirt und die Flüssigkeit dann zur Abscheidung von Kaliumsulfat in viel Alkohol gegossen. Das Filtrat hinterliess, nach dem Eindampfen, nicht nennenswerthe Mengen syrupöser Substanz.

Bei den beschriebenen und ähnlichen Versuchen der Einwirkung wässeriger Kalilauge in steigender Concentration, wurde immer als Hauptproduct der Zersetzung des Scoparins Acetovanillon aufgefunden, während aus den sonst erhaltenen Producten für die Constitution des Scoparins kein genügend sicher verwerthbarer Anhaltspunkt gewonnen werden konnte. Die beobachteten Quantitäten an Phloroglucin waren in allen

Digitized by Google

Fällen sehr klein, so dass selbst nach der Vereinigung der aus 30 *g* Scoparin erhaltenen Mengen noch nicht 0·1 *g* davon zur Verfügung stand. Es wurde nun versucht, ob bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd bei solchen Concentrationen, bei welchen Acetovanillon nicht mehr, sondern dessen Zersetzungsproducte, also Vanillinsäure oder Protocatechusäure zu erwarten waren, vielleicht aus dem Reste des Scoparinmoleküls leichter fassbare Substanzen entstehen.

50 *g* Kaliumhydroxyd wurden mit 20 *g* Wasser im Silbertiegel bis zur Lösung erhitzt, dann 10 *g* Scoparin eingetragen und die Masse bis zur homogenen Lösung möglichst schwach erhitzt; dies war nach etwa zwei Minuten der Fall, wobei heftiges Schäumen beobachtet werden konnte. Die violette Schmelze wurde mit Schwefelsäure übersättigt und die saure, wenig getrübte Flüssigkeit filtrirt. Das gelbröthliche Filtrat wurde mit Äther bis zur Erschöpfung extrahirt; der Ätherextract hinterliess gelblich gefärbte Krystallkrusten, welche mit wenig Wasser verrührt und an der Pumpe abgesaugt wurden.

Der Niederschlag war in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und beim Erkalten schieden sich schwach rosenroth gefärbte Nadeln ab, die bei 204° schmolzen, unzersetzt sublimirten und so leicht vollkommen farblos erhalten werden konnten. Die sublimirte Substanz zeigte keine Eisenreaction, den Schmelzpunkt der Vanillinsäure (208°) und, wie nachstehende Analyse darthut, auch die dieser Säure zukommende Zusammensetzung.

0·2199 *g* Substanz lieferten 0·4596 *g* Kohlensäure und 0·0930 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_8O_4$
C	57·00	57·14
H	4·74	4·76

Die von der Vanillinsäure abgesaugte wässerige Flüssigkeit gab mit Eisenchlorid eine wenn auch sehr schwache Protokatechusäure-Reaction; sie wurde mit Bariumcarbonat

Digitized by Google

kochend neutralisirt, das überschüssige Carbonat durch Filtration entfernt und die Flüssigkeit mit Äther abermals ausgeschüttelt. Der Rückstand enthält nur Spuren von Phloroglucin; nach dem Ansäuern mit Salzsäure entzieht Äther der Flüssigkeit eine ganz geringe Menge Protokatechusäure. Die saure Lösung, aus welcher Vanillinsäure ausgeschüttelt worden war, wurde nun mit Kaliumcarbonat neutralisirt, concentrirt, das abgeschiedene Kaliumsulfat abgesaugt, dieses mit Alkohol gewaschen und das Filtrat durch viel Alkohol von dem noch gelösten Sulfat befreit.

Die alkoholischen vereinigten Lösungen hinterliessen nach dem Verjagen des Alkohols und nach längerem Stehen im Vacuum einen dicken, gelben Syrup, welcher selbst nach wochenlangem Stehen nicht krystallisirte. Die wässerige Lösung reagirt schwach sauer, gibt mit Eisenchlorid eine rothe Reaction, die Wiesner'sche Phloroglucinreaction nur äusserst schwach; sie reducirt ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung, wird durch Bleizucker nicht, wohl durch Bleiessig gefällt.

Nachstehender Versuch wurde gemacht, um zu untersuchen, wie sich Scoparin bei energischerer Einwirkung von Kaliumhydroxyd verhält.

10 *g* Scoparin wurden mit 50 *g* Ätzkali und 10 cm^3 Wasser 7 Minuten lang geschmolzen. Heftiges Schäumen. Die Schmelze, anfangs dunkelviolett, wird immer lichter, hellroth, gelblichroth, schliesslich gelb. Sie wird mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt; der Ätherrückstand riecht sehr stark nach Essigsäure. Es schieden sich aus ihm nicht unbeträchtliche Mengen von Krystallen aus, die mit Wasser übergossen und dann abfiltrirt circa $2^1/_2$ *g* wogen. Das Filtrat wurde kochend mit Bariumcarbonat neutralisirt und mit Äther bis zur Erschöpfung ausgeschüttelt. Der sehr geringe Ätherrückstand gibt sowohl Protokatechusäure-,[1] als Phloroglucin-Reaction. Die beiden Substanzen werden durch Bleiacetat

[1] Nach einer von Barth und Schmidt mitgetheilten Beobachtung gibt eine Lösung von neutralem protokatechusauren Barium einen grossen Theil der Protokatechusäure an Äther ab, offenbar unter Bildung eines basischen Salzes.

Digitized by Google

getrennt. Phloroglucin war nur in Spuren vorhanden. Die Protokatechusäure wurde mit der Hauptmasse, die ebenfalls Protokatechusäure-Reactionen zeigte, vereinigt, durch das Bleisalz gereinigt und umkrystallisirt. Alle charakteristischen Reactionen der Protokatechusäure wurden beobachtet und der Schmelzpunkt von drei nacheinander ausfallenden Fractionen lag bei 195°, 194° und 192°. Die höchst schmelzende dieser Fractionen hatte den für Protokatechusäure charakteristischen Wassergehalt von einem Molekül Wasser.

0·3463 *g* Substanz verloren bei 100° C. 0·0363 *g* Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6O_4+H_2O$
H_2O.....	10·48	10·46

Aus der neutralen und eingedampften Flüssigkeit wurde dem Kaliumsulfat durch Alkohol nahezu nichts entzogen.

Als bei einem weiteren Versuche mit 10 *g* Scoparin die Schmelzdauer noch länger ausgedehnt wurde, so dass gewiss wasserfreies Kalihydrat zur Reaction kam, wurden bei gleicher Aufarbeitung $2^1/_2$ *g* Protokatechusäure, hingegen noch weniger Phloroglucin als bei früheren Schmelzen erhalten.

Wir haben im Vorstehenden eine Reihe von Versuchen beschrieben, die ausgeführt worden sind, um das Verhalten des Scoparins gegen Kalihydrat bei verschiedenen Concentrationen, und zwar von 6—7% Lauge bis zum schmelzenden wasserfreien Kali zu studiren; es erübrigte noch festzustellen, ob auch bei noch grösserer Verdünnung des Reagens, als bisher angewendet worden war, eine spaltende Wirkung eintreten werde.

Zu diesem Zwecke wurden 2 *g* Scoparin mit 50 cm^3 2% Kalilauge im geschlossenen Rohre 26 Stunden im Wasserbade erhitzt. Unter diesen Bedingungen war die Einwirkung gering; immerhin aber gelang es durch entsprechende Behandlung der Reactionsmasse die Bildung einer kleinen Quantität Acetovanillon mit vollster Sicherheit nachzuweisen.

Schliesslich sollte auch noch festgestellt werden, ob Kalihydrat auch bei gewöhnlicher Temperatur auf Scoparin einwirke.

Digitized by Google

5 *g* Scoparin wurden in 190 cm^3 10% Kalilauge in der Kälte aufgelöst und vom 15. Juli 1893 bis zum 25. April 1894, also während 286 Tagen, in einer vollgefüllten, dichtverschlossenen Flasche im Dunkeln stehen gelassen. Hierauf wurde mit Schwefelsäure angesäuert, wodurch viel unverändertes Scoparin ausgefällt wurde.

Das Filtrat hievon wurde mit Kaliumcarbonat neutralisirt und sechsmal mit Äther ausgeschüttelt. Der krystallinische Rückstand vom Ätherextract wog 0·28 *g* und konnte mit unzweifelhafter Sicherheit, am Schmelzpunkt (115°) und an der Eisenreaction, als Acetovanillon identificirt werden. Phloroglucin konnte in dem Ätherextract nicht nachgewiesen werden. Nun wurde wieder mit Schwefelsäure angesäuert und abermals mit Äther sechsmal ausgeschüttelt; der Rückstand war sehr gering und betrug schätzungsweise nur wenige Milligramme. Er erschien unter dem Mikroskope deutlich krystallinisch. Die Substanz ist in Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in gelblichen, bei 198—202° schmelzenden Nädelchen, die unzersetzt zu weissen, wolligen Nädelchen sublimiren, welche bei 206° schmelzen. Die wässerige Lösung reagirt stark sauer, reducirt weder Silberlösung noch Fehling'sche Lösung. Eine Spur des Körpers wurde im Silberschälchen mit Kali verschmolzen und die mit Schwefelsäure angesäuerte Schmelze mit Äther extrahirt, dessen in Wasser gelöster Rückstand sehr intensive Protokatechusäurereaction mit Eisenchlorid gab. Die Substanz ist daher Vanillinsäure.

Die Mutterlauge vom Umkrystallisiren der Vanillinsäure enthält noch Spuren einer anderen Substanz, welche Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung reducirt, auf Zusatz von Kalilauge sich dunkler gelb färbt, mit Eisenchlorid eine dunkelbraune Färbung gibt, die also möglicherweise Scoparin sein könnte. Auch in dem Ätherextract der angesäuerten Flüssigkeit gelang der Nachweis von Phloroglucin auf keine Weise.

Die wässerige Flüssigkeit wurde nun mit Kaliumcarbonat neutralisirt, stark eingedampft und von auskrystallisirtem Kaliumsulfat befreit, und nach abermaligem Einengen in viel Alkohol gegossen. Nach dem Abziehen des Alkohols blieb nur

Digitized by Google

ein ganz geringer dunkelgefärbter Rückstand, welcher mit Vanillin und Salzsäure eine schwache Rothfärbung zeigte, daher eine Spur Phloroglucin enthalten haben dürfte.

Die Anwendung von Natronhydrat an Stelle des Kaliumhydroxyds hatte auf den Gang der Reaction keinen Einfluss. Auch hier wurden bei längerem Schmelzen, als Zersetzungsproducte, Protokatechusäure in entsprechender Ausbeute, Phloroglucin hingegen nur in äusserst geringer Menge erhalten.

Die bei den beschriebenen Schmelzen erhaltenen Substanzen, welche die Wiesner'sche Fichtenholzreaction lieferten, daher als Phloroglucin bezeichnet worden sind, wurden vereinigt in Wasser gelöst, von geringer Schmiere filtrirt und mit Bleiacetat gefällt. Aus dem Bleiniederschlage wurde nach Zerlegung desselben mit Schwefelwasserstoff nur Schmieren, aus dem Filtrat nach Ausfällen des überschüssigen Bleies durch Schwefelwasserstoff Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 209° lag, vom charakteristischen Aussehen des Phloroglucins erhalten, welche die Fichtenholzreaction, die Reaction mit Vanillin und Salzsäure und die bekannte Weselsky'sche Reaction mit Anilinnitrat und salpetrigsaurem Kalium zeigten.

Die Substanz war demnach sicher Phloroglucin, welches ja auch Hlasiwetz[1] neben Protokatechusäure als Spaltungsproduct des Scoparins durch schmelzendes Kalihydrat beobachtet hatte. Ob es diesem Forscher gelungen ist, bessere Ausbeuten an Phloroglucin zu erzielen, als uns, ist aus dessen in wenigen Zeilen gegebener Notiz nicht ersichtlich; immerhin scheint dies der Fall gewesen zu sein, da er die Schmelze mit nur 4 *g* Scoparin ausgeführt zu haben angibt und zur damaligen Zeit die empfindlichen Reactionen, über welche wir heute zur Erkennung des Phloroglucins verfügen, noch nicht bekannt waren.

Durch einen besonderen Versuch war anlässlich der Acetylbestimmung im Acetylscoparin constatirt worden, dass bei der Einwirkung von verdünnter Kalilauge auf Scoparin auch geringe Mengen flüchtiger Säuren entstehen.

---

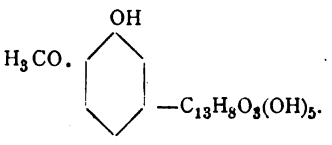
[1] Liebig's Annalen, 138, S. 190.

Digitized by Google

Die Natur dieser Säuren festzustellen schien uns wichtig, und wir haben desshalb 30 *g* Scoparin mit 300 *cm*³ 12% Kalilauge 10 Stunden am Rückflusskühler gekocht und die Lösung mit reiner Phosphorsäure angesäuert; die Flüssigkeit wurde von einer dadurch zur Ausscheidung gebrachten schwarzen Schmiere filtrirt und dann im Wasserdampfstrome destillirt, so lange das Übergehende saure Reaction zeigte. Das Destillat wurde mit überschüssigem Bariumcarbonat in der Wärme digerirt, filtrirt und das Filtrat am Wasserbade eingedampft. Der Rückstand an Barytsalzen wog nur etwas über 0·5 *g*. Die Gegenwart von Ameisensäure konnte durch die üblichen qualitativen Reactionen mit Sicherheit nachgewiesen werden, das Salz war aber gewiss nicht reines Bariumformiat, da es einen Bariumgehalt von 35·48% zeigte, während diesem 60·40% Barium entsprechen. Die in Freiheit gesetzten Säuren hatten einen buttersäureähnlichen Geruch. Zur Trennung der Säuren reichte die äusserst geringe Menge nicht aus.

Aus den Resultaten der Untersuchung lassen sich für die Aufstellung einer Structurformel des Scoparins vorläufig nachstehende Anhaltspunkte gewinnen.

Das Scoparin enthält eine Methoxylgruppe und sechs Hydroxylgruppen. Eine Hydroxylgruppe und die Methoxylgruppe gehören einem Benzolkern zu, welcher mit dem Reste des Moleküls durch Kohlenstoffbindung verknüpft ist, und zwar ist die Bindungsstelle in der meta-Stellung zum Hydroxyl, in der para-Beziehung zum Methoxyl, entsprechend der Vanillinsäure, wie nachstehende Formel zum Ausdrucke bringt.



Ferner ist noch sichergestellt, dass der Rest $-C_{13}H_8O_3(OH)_5$ eine bei der Behandlung mit Kalihydrat Phloroglucin liefernde Atomgruppe enthält.

Digitized by Google

Einwirkung von Kalihydrat auf Äthylscoparin.

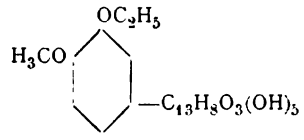
Es war zu erwarten, dass diese Reaction darüber Aufschluss geben werde, ob das Äthyl im Äthylscoparin den Wasserstoff jenes Hydroxyls vertrete, welches dem Acetovanillon liefernden Theile des Moleküls angehört, oder einen Wasserstoff der übrigen fünf Hydroxyle. Im ersten Falle musste Äthylacetovanillon, beziehungsweise Äthylvanillinsäure, im letzteren wie aus Scoparin, Acetovanillon, beziehungsweise Vanillinsäure entstehen.

6 *g* Äthylscoparin wurden mit 60 cm^3 10% Kalilauge $5^1/_2$ Stunden gekocht; die Substanz löst sich bald auf und die Lösung wird immer dunkler, zuletzt nahezu schwarz. Nach dem Erkalten wird Kohlensäure eingeleitet, wodurch eine schwarze Masse ausgefällt wird; die wässerige Flüssigkeit wird mit Äther geschüttelt, welcher nach dem Abdunsten ein dickes, braunes Öl hinterlässt, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, weder durch Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln, noch durch Anwendung von Kältemischungen; es war also daraus das zu erwartende, bei 78° schmelzende, von Neitzel[1] dargestellte Äthylacetovanillon nicht zu isoliren. Die bei der Oxydation des gewonnenen Öles mit wässerigem Kaliumpermanganat gemachten Beobachtungen gestatten aber den Schluss, dass die genannte Verbindung in dem Öle vorhanden gewesen sein müsse. Die vom Braunstein abfiltrirte alkalische Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt und der Äther abdestillirt; der geringe Rückstand — weisse Krystalle — schmilzt bei 79—80°, dürfte also der gesuchte Körper, welcher wegen zu vorsichtiger Oxydation zum Theile unangegriffen geblieben war, gewesen sein. Nach dem Ansäuern entzieht Äther der Flüssigkeit eine bei 187° schmelzende weisse Säure, die unzersetzt sublimirbar ist und nach der Sublimation bei 193° schmilzt, also jedenfalls Äthylvanillinsäure ist, welche sich nach Tiemann bei 193—194° verflüssigt. Dem Äthylscoparin ist daher die Formel

---

[1] Ber. d. d. chem. Ges., 1891, 2865.

Digitized by Google



zuzusprechen.

Einwirkung verdünnter Mineralsäuren auf Scoparin.

Am Schlusse der ersten Mittheilung wurde gezeigt, dass Scoparin kein Glycosid ist, da zehn- und zwanzigprocentige Schwefelsäure keinen Zucker abspaltet. Die Einwirkung der verdünnten Säure beschränkt sich auf Abspaltung von zwei Molekülen Wasser. Neuerdings wurde beobachtet, dass verdünnte Salzsäure (9%) denselben Effect habe; dass concentrirte Jodwasserstoffsäure, neben der Abspaltung von Methyl aus der Methoxylgruppe, ebenfalls zwei Moleküle Wasser entziehe, darauf wurde schon früher hingewiesen, und diese Thatsache durch neue Versuche bestätigt.

2 *g* Scoparin wurden mit 1 *l* 9% Salzsäure durch 30 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Substanz löst sich anfangs klar auf, die Lösung trübt sich aber nach längerem Kochen und beim Erkalten setzt sich eine bräunlichgelbe, pulverige Substanz (1·2 *g*) ab, welche ganz so aussieht, wie das bei analoger Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure entstehende Product. Nach weiterem achtstündigen Kochen konnten noch 0·3 *g* davon erhalten werden. Die Substanz zeigt dasselbe Verhalten, wie die mit Schwefelsäure erhaltene, sowohl gegen Lösungsmittel, als auch gegen Eisenchlorid, Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung.

0·2147 *g* Substanz (bei 110° getrocknet) gaben 0·4909 *g* Kohlensäure und 0·0802 *g* Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_8$
C.....	62·36	62·50
H.....	4·15	4·17

Die Substanz hat daher auch dieselbe Zusammensetzung, wie die bereits früher beschriebene unter Anwendung ver-

Digitized by Google

dünnter Schwefelsäure erhaltene und dürfte daher mit dieser identisch sein.

Die Angaben über diesen Körper $C_{20}H_{16}O_8$ bedürfen aber insoferne einer Ergänzung, als wir es früher als wahrscheinlich hinstellten, dass die aus der alkalischen Lösung der neuen Verbindung durch Säuren fällbare, gelatinöse Substanz Scoparin sei, während dies, wie wir jetzt gefunden haben, thatsächlich nicht der Fall ist.

Eine kleine Quantität der Substanz wurde in verdünnter Kalilauge in der Kälte gelöst. Auf Zusatz verdünnter Salzsäure entsteht ein gelatinöser Niederschlag, welcher mit Wasser gewaschen und in verdünntem Alkohol gelöst wurde. Nach längerem Stehen der Lösung im Vacuum über Schwefelsäure schied sich die Substanz als bräunlichgelbes Pulver aus, das bei 250° sintert und bei 297° erst vollkommen geschmolzen ist.

Die Substanz zeigt bei 110° getrocknet dieselbe Zusammensetzung, wie vor ihrer Auflösung in Kalilauge.

0·1813 *g* Substanz gaben 0·4125 *g* Kohlensäure und 0·0687 *g* Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_8$
C.....	62·05	62·50
H.....	4·21	4·18

Der aus der wässerig-alkoholischen Lösung erhaltene Körper enthält $1^1/_2$ Moleküle Wasser, die er bei 110° abgibt.

0·1942 *g* lufttrockene Substanz verloren 0·0129 *g* Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_8 + 1^1/_2H_2O$
H_2O.....	6·64	6·57

Die durch verdünnte Säuren aus Scoparin entstehende, um zwei Moleküle Wasser ärmere Verbindung liefert beim Kochen mit 12% Kalilauge ebenfalls Acetovanillon in ent-

Digitized by Google

sprechender Quantität, Phloroglucin in durch die Fichtenholzreaction nachweisbarer Menge.

Verhalten des Scoparins und Äthylscoparins beim Schmelzen.

Die beiden Substanzen zersetzen sich beim Schmelzen unter Gasentwicklung; um zu ermitteln, welches die flüchtigen Substanzen sind, die bei dieser Zersetzung entweichen, wurde eine im Platinschiffchen gewogene Menge Scoparin in einer Verbrennungsröhre, welche in einem Luftbade lag, etwas über die Schmelztemperatur erhitzt und die sich entwickelnden Gase durch einen von Wasser und Kohlensäure befreiten langsamen Luftstrom in vorgelegte Absorptionsapparate für Wasser und Kohlensäure getrieben. Es zeigte sich hiebei, dass nur Wasser abgespalten wird; das Gewicht des Kaliapparates änderte sich nicht und der Gewichtsverlust des Schiffchens stimmte mit der Zunahme des Chlorcalciumrohres überein. Die Zusammensetzung des Rückstandes im Schiffchen entsprach ebenfalls der beobachteten Wasserabgabe.

I. 0·2579 *g* bei 120° getrocknetes Scoparin gaben bei 230° 0·0386 *g* Wasser und 0·2191 *g* Rückstand.
II. 0·2735 *g* bei 120° getrocknetes Scoparin gaben bei 230° 0·0409 *g* Wasser.[1]
III. 0·2727 *g* bei 120° getrocknetes Scoparin gaben bei 220° 0·0386 *g* Wasser und 0·2339 *g* Rückstand.

In 100 Theilen

	Gefunden			Berechnet für die Abgabe von $3^1/_2$ Mol. Wasser
	I	II	III	
Wasser . . .	14·96	14·95	14·15	15·00
Rückstand.	84·93	—	85·77	85·00

Innerhalb enger Grenzen scheint die Menge des abgegebenen Wassers also von der Temperatur abhängig zu sein; dass aber bis zu den beobachteten Temperaturen nur Wasser-

[1] Der Rückstand konnte wegen stattgefundenen Überschäumens nicht gewogen werden.

Digitized by Google

abgabe stattfindet, geht nicht nur aus der vorzüglichen Übereinstimmung von direct und durch Verlust bestimmtem Wasser, sondern auch aus der Analyse des Rückstandes hervor. Der bei dem Versuche I erhaltene Rückstand, eine vollkommen amorphe, schwarzbraune, glasglänzende, spröde Masse, lieferte nachstehendes Resultat.

0·2191 *g* Substanz gaben 0·5399 *g* Kohlensäure und 0·0740 *g* Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{20}O_{10}-3^1/_2H_2O$
C.....	67·20	67·22
H.....	3·75	3·64

In gleicher Weise wurde auch das Verhalten des Äthylscoparins untersucht, nur wurde hier auf 283° erhitzt, da der Schmelzpunkt dieser Substanz bei 272°, also etwa 55° höher liegt, als der des Scoparins. Es sei bemerkt, dass hier eine minimale Spur eines festen Sublimates im kalten Theile des Rohres bemerkbar war.

I. 0·2452 *g* trockene Substanz gaben 0·0272 *g* Wasser.
II. 0·2496 *g* trockene Substanz gaben 0·0296 *g* Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden		Berechnet für Abgabe von 3 H_2O
	I	II	
H_2O.....	11·09	11·86	12·05

Der Rückstand im Schiffchen konnte nicht gewogen werden, da er theilweise in das Rohr ausgetreten war.

Scoparin verliert demnach bei einer wenig über dem Schmelzpunkte liegenden Temperatur $3^1/_2$ Moleküle Wasser, Äthylscoparin bei einer gleichviel über seinem Schmelzpunkte gelegenen, viel höheren, nur 3 Moleküle. Es ist aus diesen Beobachtungen der Schluss gerechtfertigt, dass auch das Hydroxyl des Vanillinrestes an der Wasserabspaltung im Scoparin betheiligt ist.

Digitized by Google

Reduction des Scoparins.

Scoparin wurde in Alkohol gelöst und 3% Natriumamalgam eingetragen; durch zeitweisen Zusatz von Essigsäure wurde die Reaction schwach sauer erhalten. Die Lösung färbt sich sehr bald roth und die Färbung nimmt bei längerer Einwirkung des Amalgams eine so grosse Intensität an, dass die Flüssigkeit selbst in dünnen Schichten undurchsichtig wird. Es wird nun der Alkohol zum grossen Theile abdestillirt, das nach dem Erkalten ausgeschiedene Natriumacetat abgesaugt, das Filtrat nochmals concentrirt, noch ein Antheil Natriumacetates abgetrennt und schliesslich die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt. Bleiacetat fällt aus dieser Lösung einen flockigen, violetten Niederschlag, der abfiltrirt, gründlich gewaschen und dann in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Das dunkelroth gefärbte Filtrat vom Schwefelblei wurde am Wasserbade eingedampft und schliesslich im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockene gebracht. Der Rückstand bestand aus einer sehr dunkelrothen, festen, sehr spröden und leicht zerreiblichen Masse, die in Wasser und Alkohol löslich war; auf Zusatz von Alkalien färbt sich die wässerige oder alkoholische Lösung noch dunkler roth. Zwei scheinbar unter gleichen Bedingungen erhaltene Präparate, die übrigens trotz aller Sorgfalt, welche bei der Bereitung beobachtet wurde, noch eine Spur Asche enthielten, gaben bei der Analyse nicht gut übereinstimmende Werthe, aus welchen sich nach Abzug der Asche die Formeln $C_{20}H_{26}O_{10}$, beziehungsweise $C_{20}H_{26}O_9$ berechnen liessen. Wegen der Aussichtslosigkeit, bei diesem amorphen Körper zu übereinstimmenden Resultaten zu gelangen, haben wir auf die weitere Untersuchung verzichtet und fügen nur hinzu, dass sich Äthylscoparin bei der Reduction mit Natriumamalgam ganz ähnlich verhält, d. h. ebenfalls einen tief dunkelrothen amorphen Körper liefert.

Einwirkung von Phenylhydrazin und Hydroxylamin auf Scoparin.

Nachdem durch die vorausgehenden Untersuchungen die Gegenwart von Einer Methoxylgruppe und sechs Hydroxyl-

Digitized by Google

gruppen sichergestellt, also sieben von den zehn Sauerstoffatomen im Moleküle des Scoparins in Bezug auf ihre Function erkannt waren, wollten wir durch die Anwendung von Phenylhydrazin und Hydroxylamin prüfen, ob eine Keton- oder Aldehydgruppe nachweisbar wäre. Die Darstellung eines Hydrazons oder Oxims gelang nicht, so dass die gestellte Frage derzeit noch unerledigt bleibt, da aus dem Nichtgelingen nach dem jetzigen Stand unserer Kenntnisse noch nicht unbedingt auf die Abwesenheit von Carbonylgruppen geschlossen werden kann.

Wenn man Scoparin mit freiem oder essigsaurem Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung erhitzt, so ist, selbst nach stundenlangem Kochen, die Bildung einer Hydrazinverbindung nicht nachweisbar; wird aber das Erhitzen ohne Lösungsmittel vorgenommen, so erfolgt bei Anwendung eines genügenden Überschusses an Phenylhydrazin, schon bei Wasserbadtemperatur, bald vollständige Lösung des Scoparins und nach kurzer Zeit erstarrt die Flüssigkeit, selbst bei 100°, zu einer Krystallmasse; beim Waschen derselben mit Alkohol, Äther oder Benzol wird die neue Verbindung zersetzt und unverändertes Scoparin erhalten, während Phenylhydrazin in Lösung geht. Durch Anwendung von Chloroform glaubten wir die Hydrazinverbindung isoliren zu können; es wurde nämlich die Krystallmasse mit kaltem Chloroform angerührt, am Saugfilter filtrirt und mit Chloroform gewaschen, wodurch eine hellgelbe, unter dem Mikroskope krystallinisch erscheinende Masse erhalten wurde, die bei 225° anfängt sich dunkler zu färben, bei 235° schwarz wird und bei 236° sich unter stürmischer Gasentwicklung zersetzt. Die Substanz roch noch nach mehrtägigem Stehen an der Luft nach Phenylhydrazin, wodurch allmälige Zersetzung wahrscheinlich gemacht wurde.

0·1680 *g* bei 125° getrocknete Substanz lieferten 0·3513 *g* Kohlensäure und 0·0743 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{20}O_{10}$
C.....	56·96	57·14
H.....	4·91	4·76

Digitized by Google

Es war daher bei der Temperatur von 125° das gesammte Phenylhydrazin ausgetrieben und Scoparin regenerirt worden. Obige Analyse kann gleichzeitig als Controle für die von uns rectificirte Scoparinformel gelten.

Die Bestimmung des Gewichtsverlustes bei 125° an einem Präparate, welches längere Zeit an der Luft gestanden hatte, ergab nachstehende Resultate:

I. 0·2015 *g* Substanz verloren 0·0313 *g* an Gewicht.
II. 0·5230 *g* Substanz verloren 0·0829 *g* an Gewicht.

In 100 Theilen:

	Gefunden	
	I.	II.
Verlust	15·53	15·85

Da ein Molekül Phenylhydrazin in der Verbindung $C_{20}H_{20}O_{10}$, $C_6H_8N_2$, 20·45% ausmacht, so folgt aus den beobachteten Verlusten, dass die Verbindung schon bei Zimmertemperatur einen beträchtlichen Theil ihres Phenylhydrazingehaltes verloren hatte.

Erhitzt man Scoparin mit Phenylhydrazin über freiem Feuer, so erfolgt eine stürmische Reaction, die auch noch fortdauert, wenn die Flamme entfernt wird. Die entstehende dunkle, zähe Flüssigkeit löst sich leicht in Alkohol; die Lösung wurde mit Essigsäure angesäuert und in Wasser gegossen, wodurch bei den verschiedenen Darstellungen mehr oder weniger dunkelgelb bis orange gefärbte, flockige Niederschläge entstehen, die aus Lösungsmitteln immer nur in amorphem Zustande wiedergewonnen werden konnten. Es wurde versucht, dieselben durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser zu reinigen. Es gelang aber nicht, hiedurch aus den Producten verschiedener Darstellungen Körper von übereinstimmendem Schmelzpunkte und gleicher Zusammensetzung zu erhalten.

Die mit den Substanzen ausgeführten Analysen führten nicht zu brauchbaren Zahlen und machen es wahrscheinlich, dass eine tiefgehende Zersetzung des Scoparins erfolgt sei. Auch das Äthylscoparin verhält sich gegen Phenylhydrazin in analoger Weise.

Digitized by Google

Versuche, ein für die Untersuchung geeignetes Oxim des Scoparins darzustellen, unter Anwendung von Hydroxylaminchlorhydrat oder, nach Lobry de Bruyn dargestelltem, freiem Hydroxylamin bei gewöhnlicher, bei Wasserbadtemperatur und auch unter Druck bei 170° waren vollständig resultatlos. Es wurden nur amorphe Reactionsproducte erhalten.

Im Nachstehenden mögen einige Reactionen kurz mitgetheilt werden, welche, obwohl sie nicht zur Gewinnung analysenreiner Substanz führten, doch den Nachweis lieferten, dass das Scoparin additionelle Verbindungen, die sehr leicht zersetzlich sind, zu bilden vermag.

Übergiesst man feingepulvertes Scoparin mit concentrirter Salzsäure, so färbt sich das Präparat dunkel citronengelb; beim Verdünnen mit Wasser stellt sich die ursprüngliche Farbe wieder her.

Rauchende Bromwasserstoffsäure unter Eiskühlung im Überschusse angewendet, löst Scoparin auf; sehr bald scheidet sich eine schmutziggrüne Gallerte aus, welche mit Wasser übergossen, sich wieder in Scoparin umwandelt.

Wenn man zu in Wasser vertheiltem Scoparin Bromwasser hinzufügt, so färbt es sich roth; der Niederschlag ist amorph, schmilzt unter kochendem Wasser. Wenn er abfiltrirt wird und mit Wasser ausgiebig gewaschen, an der Luft eintrocknet, so ist noch lange Bromgeruch wahrnehmbar.

Ähnliche Erscheinungen (Rothfärbung) kann man bei der Einwirkung von unterchlorigsaurem Natron und Bleichkalk beobachten.[1]

Scoparin mit Phosphorchlorid in der Reibschale verrieben gibt eine orangegefärbte Masse, ohne dass eine energische Reaction wahrnehmbar wäre. Dieselbe wurde in einer Retorte im Ölbade erhitzt, wodurch bei etwa 200° Reaction herbeigeführt wurde, Salzsäure entwich und Phosphoroxychlorid, sowie das überschüssige Phosphorpentachlorid überdestillirten. Das

---

[1] Stenhouse gibt an, Scoparin färbe sich mit Bleichkalk dunkelgrün.

Digitized by Google

Destillat und der Retortenrückstand wurden mit Wasser zersetzt und im Dampfstrome destillirt. In dem Destillate fand sich nur eine äusserst geringe Spur organischer Substanz. Der Rückstand stellte eine schwarzbraune, harzige Masse dar, aus der nichts zu isoliren war.

Ein zweiter Versuch, bei welchem in Phosphoroxychlorid gelöstes Phosphorpentachlorid zur Anwendung kam, ergab kein besseres Resultat.

Es sei auch hervorgehoben, dass Scoparin Thonerdebeizen gelb anfärbt, dass aber die Färbungen wenig intensiv sind.

Stenhouse gibt in seiner Abhandlung[1] an, dass sowohl nach einigen älteren Beobachtungen, als auch nach, auf seine Veranlassung von A. Mitchel ausgeführten Versuchen, das Scoparin ein starkes Diureticum sei. Die Versuche wurden, wie Stenhouse angibt, an Mensch und Thieren mit gleichem Erfolge ausgeführt und hiezu »das auf dem Wasserbade eingedickte Decoct[2] von *Spartium scoparium* verwendet, welches, um es von Sparteïn zu befreien, zuerst mit etwas verdünnter Salzsäure und dann mit kaltem Wasser gewaschen worden war.« Es wurde daher ein unreines Präparat verwendet, wie Stenhouse ausdrücklich hervorhebt: »Ob ich es gleich nicht für nöthig halte, chemisch reines Scoparin für medicinische Zwecke anzuwenden, so hatte ich es doch für zweckmässig gehalten, dasselbe vorher von Sparteïn zu befreien.«

Stenhouse versucht die Thatsache, dass manche Beobachter die Pflanze in Bezug auf ihre diuretische Wirkung als sehr wirksam, andere als unwirksam bezeichnen, dadurch zu erklären, dass Erstere Pflanzen anwendeten, die unter günstigen, die Anderen solche, die unter ungünstigen Einflüssen aufgewachsen sind.

---

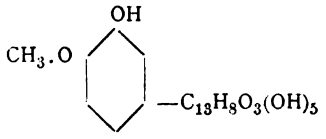
[1] Liebig's Ann., 78, S. 29.

[2] Wir haben aus solchen eingedickten Decocten im besten Falle nur 60% reines Scoparin erhalten können, in der Regel aber noch viel weniger.

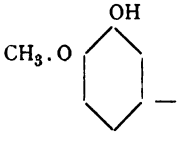
Digitized by Google

Wir vermutheten, dass der verschiedene Grad der Verunreinigung des Präparates zu den auseinandergehenden Befunden Anlass gegeben haben konnte, und haben daher Herrn Prof. Dr. Ritter v. Jaksch ersucht, die physiologischen Wirkungen des Scoparins mit ganz reinem Scoparin zu prüfen. Herr Prof. v. Jaksch, dem wir hiefür unseren Dank aussprechen, hatte die Güte uns mitzutheilen, dass er das reine Scoparin auf Grund mehrfach wiederholter Thierversuche als »absolut unwirksam« erklären müsse.

Über die Constitution des Scoparins, das, wie aus den gemachten Mittheilungen ersichtlich ist, der Untersuchung grosse Schwierigkeiten entgegenstellt, lässt sich vorläufig mit Sicherheit nicht mehr aussagen, als bereits in dieser Mittheilung durch Aufstellung nachstehender Formel geschehen ist:



Hiernach erscheint der Rest $-C_{13}H_8O_3(OH)_5$ bis auf die sichergestellte Thatsache, dass in demselben ein Atomencomplex enthalten ist, welcher bei der Behandlung mit Kalihydrat Phloroglucin liefert, vollkommen unaufgeklärt und auch über die Art des Zusammenhanges dieses Restes mit der Gruppe



können vorläufig nur Vermuthungen ausgesprochen werden, welche sich auf gewisse Beobachtungen stützen, die in dieser und unserer ersten Abhandlung niedergelegt sind.

Überblickt man nämlich das gesammte Material, so kann man nicht umhin, eine auffallende Analogie zwischen dem Verhalten des Scoparins und jenem gewisser anderer Substanzen des Pflanzenreiches und ihnen analogen künstlichen Verbindungen, wie das Gentisin, Quercetin, Daphnetin,

Digitized by Google

Chrysin, Paracotoin, die neuerdings von Ciamician und Silber in der wahren Cotorinde entdeckte Substanz $C_{11}H_8O_2$ zu erkennen.

Die Ähnlichkeit im Verhalten und den Eigenschaften sind die gelbe Farbe aller dieser Substanzen und die Farblosigkeit ihrer Acetylverbindungen; die Thatsache, dass alle diese Körper intensiv gelb gefärbte, grösstentheils in Alkohol schwer lösliche und leicht zersetzliche Alkaliverbindungen eingehen.

Bei manchen der genannten Verbindungen bezieht sich die Analogie auch auf die Spaltungsproducte mit Kalihydrat; so liefert beispielsweise Chrysin hiebei Phloroglucin und Benzoesäure nebst Acetophenon.

Paracotoin liefert bei der gleichen Behandlung Acetopiperon.

Die Substanz aus der Cotorinde, Acetophenon.

Auch die Bildung leicht zersetzlicher Additionsproducte ist bei einigen dieser Substanzen, ebenso wie beim Scoparin, beobachtet worden.

Allen genannten Verbindungen ist nun in Bezug auf ihre Structur Eines gemeinsam, und dies ist ein Pyronring, seien die in Rede stehenden Körper nun als Derivate des Cumalins, des Pheno-γ-Pyrons, des Cumarins oder Xanthons aufzufassen.

Es liegt daher nahe, einen solchen Pyronring auch im Scoparin zu vermuthen.

Wir wollen uns, obwohl es verlockend wäre, auf Grund dieser auffallenden Ähnlichkeit schon jetzt weitergehende Speculationen über die Structur des Scoparins zu discutiren, vorläufig mit diesem Hinweise begnügen, und hoffen, im weiteren Verfolge der Untersuchung, genügendes thatsächliches Material zur vollständigen Aufklärung des Scoparinmoleküls beibringen zu können.

Dass die Aufgabe hier eine schwierigere und complicirtere ist, als bei jenen Verbindungen, von welchen eben die Rede gewesen ist, ergibt sich schon aus der grösseren Molecularformel des Scoparins.

Digitized by Google

XIII. SITZUNG VOM 10. MAI 1894.

Die Schriftleitung der 66. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte zeigt an, dass diese Versammlung vom 24. bis 30. September l. J. in Wien tagen wird und laden die Mitglieder der kaiserlichen Akademie zur Theilnahme an derselben ein.

Herr Prof. Em. Czuber an der k. k. technischen Hochschule in Wien übersendet eine von dem verewigten w. M. Herrn Hofrath Prof. Emil Weyr entworfene und ihm vor dessen Ableben zur Ausfertigung übertragene Arbeit: »Über einen symbolischen Calcul auf Trägern vom Geschlechte Eins und seine Anwendung«.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. E. Ludwig in Wien übersendet folgende zwei Arbeiten aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz:

1. »Über die Einwirkung des Stickoxydes auf einige Metalle«, von Prof. F. Emich.
2. »Über Stickstoffverbindungen des Mangans«, von O. Prelinger.

Ferner übersendet Herr Hofrath Ludwig eine von den Herren Prof. Dr. J. Mauthner und Prof. Dr. W. Suida ausgeführte Arbeit: »Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins (II. Abhandlung)«.

Herr Prof. Dr. G. Haberlandt in Graz übersendet »Anatomisch-physiologische Untersuchungen über das tropische Laubblatt. II. Über wassersecernirende und -absorbirende Organe«.

Digitized by Google

Herr Prof. Dr. R. v. Lendenfeld in Czernowitz übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Eine neue *Pachastrella*«.

Der Secretär legt zwei versiegelte Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Herrn Karl Moser in Wien vor, welche folgende Aufschriften führen:

1. »Chemische Mittel zur Vertilgung der Reblaus und anderer schädlicher Insecten.«
2. »Selbstwirkender Sicherheitsbrems-Klotz bei minderem Kraftverbrauch.«

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Wien überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Einige Bemerkungen zum quadratischen Reciprocitätsgesetze«.

Der k. u. k. Linienschiffslieutenant Herr August Gratzl überreicht im Auftrage des k. u. k. Reichs-Kriegs-Ministeriums (Marine-Section) einen Bericht über die im Sommer 1892 auf dem französischen Transportavisodampfer »Manche« unter dem Commando des Linienschiffscapitäns Amédée Bienaymé unternommene Reise von Edinburgh nach Jan Mayen, Spitzbergen und Tromsö, welche den Besuch der ehemaligen österreichischen arktischen Beobachtungsstation im Wilczekthale auf Jan Mayen und die wissenschaftliche Erforschung eines Theiles von Spitzbergen zum Zwecke hatte.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Haberlandt G., Eine botanische Tropenreise, indo-malayische Vegetationsbilder und Reiseskizzen. (Mit 51 Abbildungen.) Leipzig, 1893; 8°.

— Über die Ernährung der Keimlinge und die Bedeutung des Endosperms bei viviparen Mangrovepflanzen. Leyden, 1893; 8°.

Digitized by Google

XIV. SITZUNG VOM 25. MAI 1894.

Der Secretär legt das erschienene Heft I—III (Jänner bis März 1894) des 103. Bandes, Abtheilung II. b, der Sitzungsberichte vor.

Das c. M. Herr Prof. F. Exner übersendet eine im physikalisch-chemischen Institute der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit des Herrn M. v. Smoluchowski, betitelt: »Akustische Untersuchungen über die Elasticität weicher Körper«.

Ferner übersendet Herr Prof. F. Exner eine in demselben Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn Bruno Piesch, betitelt: »Änderung des elektrischen Widerstandes wässeriger Lösungen und der galvanischen Polarisation mit dem Drucke«.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. Dr. A. Bauer übersendet eine Arbeit aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien von dem Assistenten daselbst, dipl. Chemiker Carl Mangold, betitelt: »Einige Beiträge zur Kenntniss der Ricinusöl-, Ricinelaïdin- und Ricinstearolsäure«.

Der Secretär legt eine von Prof. J. V. Janovsky und Herrn K. Hanofsky in Reichenberg eingesendete Abhandlung vor, betitelt: »Analyse des Maffersdorfer Sauerbrunnens«.

Das w. M. Herr k. u. k. Hofrath Director F. Steindachner überreicht eine ichthyologische Abhandlung unter dem Titel: »Ichthyologische Beiträge« (XVII.) und beschreibt in der-

Digitized by Google

selben einige neue Arten, deren Mehrzahl von Dr. Holub in Südafrika entdeckt wurden.

Das w. M. Herr Hofrath Director A. Kerner v. Marilaun überreicht eine Abhandlung von Dr. Eugen v. Halácsy in Wien, betitelt: »Beitrag zur Flora von Aetolien und Acarnanien«.

Herr J. Liznar, Adjunct der k. k. Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus in Wien, überreicht eine Abhandlung betitelt: »Ein Beitrag zur Kenntniss der 26-tägigen Periode des Erdmagnetismus«.

Herr Prof. Dr. J. Schaffer, Assistent am histologischen Institute der k. k. Universität in Wien, überreicht eine zweite vorläufige Mittheilung über den feineren Bau der Thymus, betitelt: »Über die Thymusanlage bei Petromyzon Planeri«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Chiru C., Canalisation des Rivières et les Irrigations. (Avec la charte hydrographique de la Roumanie.) — (Abhandlung in rumänischer Sprache.) Bukarest, 1893; 8°.

Digitized by Google

Einige Beiträge zur Kenntniss der Ricinusöl-, Ricinelaïdin- und Ricinstearolsäure

von

Carl Mangold.

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

Als Fortsetzung einer Untersuchung über die Ricinusölsäure, die ich schon vor einiger Zeit begonnen habe, erlaube ich mir, da ich durch äussere Umstände genöthigt bin, die Arbeit zu unterbrechen, einiges über die Darstellung und Eigenschaften derjenigen Substanzen, die ich zu den Versuchen benützt oder bei denselben neu erhalten habe, mitzutheilen.

Ricinusölsäure.

Die Säure wurde sowohl nach den Angaben von Krafft[1] als auch nach dem Verfahren von Claus und Hassencamp[2] dargestellt. Die Verseifung des Ricinusöles gelingt vollständig glatt auch bei Anwendung von wässeriger Lauge und eines nur geringen, über die berechnete Menge gehenden Überschusses.

Von dem nach Claus und Hassencamp durch fractionirte Fällung nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhaltenen Calciumsalze wurde die Jodzahl bestimmt.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{18}H_{33}O_3)_2Ca$
Jod.....	79·8	80·1

[1] Berl. Ber. XXI (1888), S. 2731.

[2] Berl. Ber. IX (1876), S. 1917.

Digitized by Google

Die nach der Angabe von Claus und Hassencamp dargestellte Säure wurde verwendet zur

Destillation im Vacuum.

Hierbei geht der weitaus grösste Theil bei einem Drucke unter 50 *mm* wenige Grade über 250° über. Der in geringfügiger Menge in der Retorte verbleibende Rückstand ist eine dunkelgefärbte dickflüssige Masse. Das Destillat, eine bei gewöhnlicher Temperatur ölige, vollständig klare, fast wasserhelle Flüssigkeit, wurde erst in einer Kältemischung aus Schnee und Kochsalz zum Erstarren gebracht. Die Säurezahl der Verbindung wurde zu 199·3 gefunden, woraus sich das Moleculargewicht 281·5, entsprechend einer Säure von der Formel $C_{18}H_{32}O_2$, berechnet, welche das Moleculargewicht 280·0 fordert. Auch Krafft hat bei der Destillation im Vacuum eine Säure von dieser Formel erhalten, welche aber nach seiner Angabe beim Erkalten erstarrt.

Ihr Baryumsalz, durch Fällung des in Alkohol löslichen Kaliumsalzes mit Chlorbaryum erhalten, ist in Alkohol fast unlöslich.

Ricinelaïdinsäure.

Die Darstellung dieser Säure gelingt leicht und auch in beliebigen Mengen nach dem folgenden Verfahren. 500 *g* Ricinusöl werden mit wässeriger Lauge verseift, die vollständig klare Seifenlösung wird in noch heissem Zustande in erwärmte verdünnte Salzsäure unter Umrühren einfliessen gelassen; die Fettsäuren scheiden sich rasch im klaren Zustande an der Oberfläche ab. Dieselben werden mit heissem Wasser gewaschen und hierauf mit 200 cm^3 verdünnter Salpetersäure (1 : 1) auf 50—60° erwärmt und allmälig eine Lösung von 15 *g* Kaliumnitrit in 200 cm^3 Wasser zugefügt. Unter Umschütteln wird das Erwärmen auf dem Wasserbade durch circa 10 Minuten fortgesetzt und dann rasch abgekühlt, indem man den Kolben in Eis taucht. Nach mehrstündigem Stehen scheidet sich die Säure als fester, gelb gefärbter Fettkuchen ab; sie wird einigemale mit heissem Wasser gewaschen und zur weiteren Reinigung am zweckmässigsten aus Petroleum-

Digitized by Google

äther umkrystallisirt. Die gefärbten, verunreinigenden, schmierigen Beimengungen sind in siedendem Petroleumäther unlöslich, die Ricinelaïdinsäure hingegen in demselben löslich. Beim Erkalten krystallisirt sie fast vollständig aus, und schon nach einmaligem Umkrystallisiren wird sie rein weiss und vom Schmelzpunkte der reinen Ricinelaïdinsäure (51°) erhalten.

An einer einer grösseren Partie entnommenen Probe wurde das Moleculargewicht bestimmt. 1·7956 *g* benöthigten zur Absättigung 12·30 cm^3 Kalilauge (1 $cm^3 = 0{\cdot}0275$ *g* KOH).

	Gefunden	Berechnet
Säurezahl für $C_{18}H_{34}O_3$	188·4	188·3
Moleculargewicht.....	297·8	298·0

Die nach dieser Methode erhaltene Säure ist auch frei von Stearinsäure, die als einzige feste Fettsäure[1] in ganz geringer Menge neben der Ricinusölsäure im Ricinusöle vorkommt; da sie, wenn auch nur wenig, in kaltem Petroläther löslich, in der verhältnissmässig grossen Menge des zum Umkrystallisiren verwendeten Lösungsmittels vollständig gelöst bleibt.

Destillation im luftverdünnten Raume. **Neue Säure $C_{18}H_{32}O_2$.**

Beim Erhitzen im Vacuum (15—30 *mm*) destillirt bei einer Temperatur von 240—250° der grösste Theil des Retoteninhaltes über. Dabei findet eine gänzliche Zersetzung der Säure statt, denn es liess sich die Ricinelaïdinsäure weder aus dem Rückstande, einer dunklen, schmierigen, zähflüssigen Masse von üblem Geruche, durch Erwärmen mit Weingeist extrahiren noch unter den Destillationsproducten nachweisen.

Das Destillat, welches bei gewöhnlicher Temperatur erstarrt, wurde auf Thonplatten aufgestrichen, um es von den öligen Beimengungen zu befreien.

Nach dem Absaugen bleibt eine weisse krystallinische Masse zurück, die, aus Weingeist umkrystallisirt, schöne, weisse, prächtig glänzende, tafelförmige Krystalle darstellt.

---

[1] Berl. Ber. XXI (1887), S. 2733.

Digitized by Google

Die Elementaranalyse von zwei bei verschiedenen Destillationen erhaltenen und nach dem Absaugen zweimal aus Alkohol umkrystallisirten Partien ergab:

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{32}O_2$
	I	II	
C	76·85	76·64	77·14
H	11·20	11·37	11·40
O .....(11·95)		(11·99)	11·46

Zur Absättigung von 0·4350 *g* Säure in alkoholischer Lösung wurden 3·15 *cm*³ Kalilauge (1 *cm*³ = 0·0275 *g* KOH) gebraucht. Säurezahl 199·4.

	Gefunden	Berechnet
Moleculargewicht für $C_{18}H_{32}O_2$	281·5	280·0

Die Säure schmilzt in reinem Zustande bei 53—54° und ist in kaltem Alkohol schwer, in heissem leicht löslich; in Äther auch schon in der Kälte leicht löslich.

In Wasser ist das Kaliumsalz löslich, das Ammoniumsalz ist bei gewöhnlicher Temperatur schwer löslich, es scheidet sich aus heissen Lösungen in glänzenden Blättchen aus.

Das Baryumsalz ist in Wasser vollständig, in Alkohol fast unlöslich. Das Salz wurde analysirt.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{18}H_{31}O_2)_2Ba$
Baryum...	19·93	19·71

Die Formel $C_{18}H_{32}O_2$ lässt in der neuen Säure zwei doppelte Bindungen vermuthen. Um darüber mit Bestimmtheit entscheiden zu können, wurde ihr Verhalten gegen die Halogene studirt.

Die Hübl'sche Jodadditionsmethode lässt bei dieser, sowie auch bei anderen Säuren, die eine dreifache oder mehr als eine doppelte Bindung enthalten, wie ich aus Versuchen an der

Digitized by Google

Stearol- und Ricinstearolsäure entnommen, im Stiche; denn die Jodzahl wurde zu 138·0 gefunden, während für $C_{18}H_{32}O_2$ bei Addition von 4 Atomen Jod 189·3 gefordert wird.

Einwirkung von Brom auf $C_{18}H_{32}O_2$. Tetrabromadditionsproduct.

Die Säure wurde in einer Reibschale mit Wasser vermengt, und tropfenweise unter Verreiben Brom zufliessen gelassen. Die berechnete Menge desselben (auf 1 Mol. $C_{18}H_{32}O_2$ 4 Atome Brom) wurde ohne Gasentwicklung aufgenommen. Die durch einen geringen Bromüberschuss schwach roth gefärbte, schmierige Masse wurde einigemale mit Wasser gewaschen, dann eine zeitlang zur freiwilligen Verdunstung der geringen Menge freien Broms an der Luft stehen gelassen, schliesslich mit ganz verdünnter Lauge behandelt, dann mit Säure angesäuert. Das weiss gefällte Bromadditionsproduct wurde noch einigemale mit warmem Wasser gewaschen und endlich aus Alkohol umkrystallisirt, wobei es krystallinisch, körnig und weiss erhalten wird; es lässt sich nicht zerreiben, sondern wird beim Zerdrücken in der Reibschale weich und schmierig. Der Schmelzpunkt liegt bei 80—81°.

Die Brombestimmung wurde durch Glühen der Substanz mit Kalk durchgeführt.

0·2384 *g* Substanz ergaben 0·2964 *g* AgBr.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{32}Br_4O_2$
Brom.....	52·9	53·3

Beim Erhitzen der Ricinelaïdinsäure im Vacuum wird, wie die mitgetheilten Versuche zweifellos beweisen, eine flüchtige, ungesättigte Säure von der Formel $C_{18}H_{32}O_2$ gebildet; sie ist eine neue Säure von dieser empirischen Formel.

Man kennt in der Säurereihe $C_nH_{2n-4}O_2$ mit 18 Kohlenstoffatomen:

Digitized by Google

1. Die Stearolsäure;[1]

2. die Linolsäure,[2] die allerdings im freien Zustande rein noch nicht dargestellt wurde;

3. die Säure $C_{18}H_{32}O_2$, welche aus Ricinusölsäure dargestellt wurde;

4. die Taririnsäure;[3]

5. die Hirseölsäure.[4]

Zu diesen kommt als neue

6. die Säure $C_{18}H_{32}O_2$, die aus Ricinelaïdinsäure gewonnen wurde.

Die Constitution der letztangeführten Säure wurde noch nicht ermittelt, doch lässt sich, wenn man an der von Krafft angegebenen Constitutionsformel für die Ricinusölsäure festhält, voraussagen, dass die beiden in diesem Körper auftretenden doppelten Bindungen entweder benachbart oder durch eine einfache Bindung getrennt sind.

Reduction der Ricinelaïdinsäure.

Da bis jetzt nur die Ricinusölsäure,[5] aber noch nicht die Ricinelaïdinsäure reducirt wurde, so habe ich die letztere der Reduction unterworfen. Gleiche Gewichtsmengen von Säure, rothem Phosphor und Wasser werden in einem Kölbchen auf dem Wasserbade erwärmt und unter lebhaftem Umschütteln mit einer Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure (2 : 1) versetzt; das Erwärmen wurde solange fortgesetzt, bis sich die gesammte Menge der Säure als schweres, dickflüssiges, dunkel gefärbtes Öl am Boden des Kölbchens abgesetzt hatte. Das Öl wurde durch Waschen mit Wasser gereinigt, dann mit Salzsäure übergossen und Zinkspäne zugesetzt, erwärmt und sowohl Säure als auch Zink wiederholt erneuert. Zur besseren und lebhafteren Entwicklung des Wasserstoffes empfiehlt es sich, von Zeit zu Zeit ein Tröpfchen Platinchloridlösung hinzuzufügen. Nach beendigter Einwirkung sammelt sich das Reductions-

---

[1] Overbeck, Liebig's Ann., 140, 49.

[2] Bauer und Hazura, Monatsh., 7, 217; 9, 460.

[3] Arnaud, Bull. [3], 7, 233.

[4] Kassner, Berl. Ber. XXI, [2], 142.

[5] Claus und Hassencamp, Berl. Ber. IX (1876), S. 1916.

Digitized by Google

product auf der Oberfläche an. Dasselbe wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Äther zum grössten Theile abdestillirt; die Masse, welche sich beim Erkalten ausgeschieden hatte, wurde noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt und in schönen, seidenglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte 69° und den übrigen Eigenschaften der Stearinsäure erhalten.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Ricinelaïdinsäure. Ricinelaïdinsäurehydrazid.

Ricinelaïdinsäure und Phenylhydrazin wurden im Verhältniss ihrer Moleculargewichte in einem Kölbchen auf einer Asbestplatte erhitzt. Bei 120° beginnt die Reaction und geht unter lebhafter Wasserdampfbildung, dann ohne ferneres Erhitzen von selbst weiter. Nach der Beendigung der Reaction und dem Erkalten bildet das Product eine rothbraune feste Masse. Nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man den Körper rein weiss, krystallinisch. Unter dem Mikroskope zeigen sich die Kryställchen als feine zu Büscheln vereinigte Nadeln.

Der Schmelzpunkt liegt bei 110—110·5°.

Bei der Elementaranalyse ergaben:

0·2000 *g* Substanz 0·5436 *g* CO_2, 0·1852 *g* H_2O, ferner
0·6110 *g* Substanz 39·8 *cm*³ Stickstoff bei 751·9 *mm* Druck und 18° feucht gemessen.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{24}H_{10}O_2N_2$	Gefunden		
		1	2	3
C	74·22	74·15	—	—
H	10·31	10·31	—	—
O	8·26	—	—	—
N	7·21	—	7·44	7·19

Die Stickstoffbestimmung unter Nr. 3 wurde nach Strache[1] ausgeführt.

[1] Monatshefte, XIV, S. 33.

Digitized by Google

Bei Einwirkung von Phenylhydrazin auf Ricinelaïdinsäure in der Hitze findet unter Wasseraustritt nach der folgenden Gleichung die Bildung des Ricinelaïdinsäurehydrazides $C_{24}H_{40}O_2N_2$ statt.

$$\begin{array}{l} C_{17}H_{32}OH \\ | \\ COOH \end{array} + H_2N-NH-C_6H_5 = \begin{array}{l} C_{17}H_{32}OH \\ | \\ COHN-NHC_6H_5 \end{array} + H_2O.$$

Der Stickstoff lässt sich in diesem Körper nicht nach Kjeldahl bestimmen. Bei vier Versuchen, die ich ausgeführt habe, erhielt ich 5·0, 4·9, 4·4, 4·7 % Stickstoff.

Ricinstearolsäure.

Die Säure $C_{18}H_{32}O_3$, ein um zwei Wasserstoffatome ärmerer Körper als die Ricinusölsäure, lässt sich auf dem folgenden Wege einfacher als nach Ulrich, der die Säure zuerst dargestellt hatte, erhalten. Reines Ricinusöl wird direct bromirt; hierauf durch acht Stunden mit etwas mehr als der berechneten Menge (auf 1 Mol. Ricinusöl 9 Mol. Kaliumhydroxyd) Alkali in alkoholischer Lösung zum lebhaften Sieden erwärmt. Nach dieser Zeit giesst man den flüssigen Kolbeninhalt in kaltes Wasser und säuert nach dem Erkalten an. Die herausfallende ölige Masse erstarrt nach einiger Zeit und kann von der Oberfläche als zusammenhängender Kuchen abgehoben werden. Derselbe wird abgetrocknet und auf Thonplatten aufgestrichen. Die gelblichweisse, zurückbleibende Säure erhält man durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther rein weiss und vom Schmelzpunkte 51° der reinen Säure. Eine Moleculargewichtsbestimmung wurde titrimetrisch durchgeführt.

1·3184 *g* Säure in alkoholischer Lösung brauchten zur Absättigung 8·80 cm^3 Kalilauge (1 $cm^3 = 0{\cdot}2821$ *g* KOH). Säurezahl 188·3.

	Gefunden	Berechnet
Moleculargewicht für $C_{18}H_{32}O_3$.....	297·9	296·0

Die Analyse des Baryumsalzes, welches beim Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen seidenglänzenden Blättchen erhalten wird, ergab:

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{18}H_{31}O_3)_2Ba$
Ba	18·94	18·84

Die Hübl'sche Jodzahl fiel, wie schon besprochen, zu niedrig aus: 120·1, 122·2 statt 170·9.

Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure.

Beim Übergiessen von Ricinstearolsäure mit concentrirter Schwefelsäure tritt unter Erwärmung und lebhafter Entwicklung von schwefeliger Säure Lösung ein. Die dunkelgefärbte Flüssigkeit wurde nach dreistündigem Stehen in Wasser gegossen, das herausgefallene Reactionsproduct abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, dann aus Alkohol und weiter aus Petroleumäther umkrystallisirt. Die Substanz wurde rein weiss erhalten und zeigte den Schmelzpunkt 78—80°.

Die Säurezahl wurde zu 178·4 ermittelt.

	Gefunden	Berechnet
Moleculargewicht für $C_{18}H_{34}O_4$	314·5	312

$C_{18}H_{34}O_4$ ist Ricinstearoxylsäure, die hiermit auf einem neuen Wege dargestellt wurde. Ulrich[1] erhielt sie durch Zusammenreiben von gepulverter Ricinstearolsäure mit dem $1^1/_2$fachen Gewichte an feuchtem Silberoxyd. Er gibt den Schmelzpunkt der Säure mit 78° an.

[1] Dissertation, Universität Göttingen 1867, S. 29.

Digitized by Google

Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins

(II. Abhandlung)

von

J. Mauthner und **W. Suida.**

Zur Formel des Cholesterins.

Trotz der vielfachen Untersuchungen, denen das Cholesterin im Laufe der Zeit unterworfen wurde, ist die Unsicherheit bezüglich seiner Formel bis in die Gegenwart nicht in vollkommen zufriedenstellender Weise beseitigt worden. Nach den Untersuchungen von Reinitzer,[1] Obermüller[2] und uns[3] kann es wohl kaum mehr zweifelhaft sein, dass der Kohlenstoffgehalt des Cholesterins einer Formel mit 27 Atomen Kohlenstoff entspricht, dass somit die älteren Ausdrücke: $C_{25}H_{42}O$, $C_{26}H_{44}O$ und $C_{28}H_{48}O$[4] nicht mehr haltbar sind. Diese letzteren sowie die Formel $C_{27}H_{46}O$ sind homolog und entsprechen dem allgemeinen Ausdruck $C_nH_{2n-9}OH$. Auch wir sind in unserer ersten Arbeit der Formel $C_{27}H_{46}O$ gefolgt, als es sich darum handelte, für eine Anzahl neuer Cholesterinderivate den passenden Ausdruck zu finden, obzwar sich uns schon damals mitunter Bedenken bezüglich der Richtigkeit dieser Auffassung aufdrängen konnten. In den Producten, welche wir bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Cholesterylchlorid und auf Cholesten erhielten, fanden wir, obwohl wir eine Addition und nicht eine Substitution annehmen mussten, stets weniger Wasserstoff, als zu erwarten

---

[1] Monatshefte für Chemie, IX, 425.

[2] Zeitschrift für physiol. Chemie, 15. Bd., S. 46.

[3] Monatshefte für Chemie, XV, 85.

[4] W. Heintz, Pogg. Ann., 79. Bd., S. 524.

Digitized by Google

war. Wir konnten uns jedoch diese Erscheinung ganz gut damit erklären, dass bei der Abspaltung von salpetriger Säure respective von Salpetersäure aus dem zunächst entstandenen complicirteren Additionsproduct gleichzeitig eine Oxydation unter Eliminirung von Wasserstoff eintreten kann. Aber auch bei den Analysen anderer Derivate fanden wir mitunter etwas zu viel Kohlenstoff und zu wenig Wasserstoff. Die Differenzen aber zwischen unseren analytischen Resultaten und den berechneten Zahlen, denen stets die Formel $C_{27}H_{45}OH$ für das Cholesterin zu Grunde gelegt war, erschienen uns zu gering, als dass wir uns für berechtigt gehalten hätten, jene Zweifel zum Ausdruck zu bringen. Durch die im Folgenden zu beschreibenden Versuche hat sich nunmehr das Beobachtungsmaterial wesentlich vermehrt. Es hat sich neuerdings gezeigt, dass gegenüber den berechneten Werthen neben ziemlich gut stimmenden oder etwas zu hohen Kohlenstoffzahlen ein erhebliches Minus an Wasserstoff gefunden wurde. Darum schien es uns geboten, so weit es thunlich ist, durch neue Analysen des Cholesterins selbst, sowie einiger ihm nahestehender Derivate, auf deren Reindarstellung die grösste Sorgfalt verwendet wurde, einige Klarheit in die vorliegende Frage zu bringen.

Bezüglich des Cholesterins liegen von verschiedenen Autoren Analysen vor, welche die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Resultate lieferten:

	C	H
Chevreul[1]	83·97	11·88
Couerbe[1]	83·77	12·10
Marchand[1]	84·18	12·03
Gerhardt[2]	83·9	11·8
Payen[3]	83.84	11·84
Schwendler und Meissner[4]	84·13	12·04
Zwenger[5]	84·24	12·04

[1] Citirt nach Gmelin-Kraut, 7, 2093.

[2] Citirt nach Beneke, Ann. 122, 249.

[3] Ann. de Chim. et de phys, 3e sér. t. 1, p. 58 (Mittel aus drei Analysen).

[4] Ann. 59, 109.

[5] Ann. 69, 352.

Digitized by Google

	C	H
Heintz[1]	83·85	12·00
Heintz	83·89	12·19
Wislicenus und Moldenhauer[2]	83·90	11·87

Die Analysen von Gobley,[3] welche meist 85% Kohlenstoff und 11·6 Wasserstoff ergaben, sind hier nicht mit aufgeführt.

Die Berechnung ergibt für:

$C_{27}H_{46}O$ ..... 83·94 C und 11·92 H
$C_{27}H_{44}O$ ..... 84·37 C » 11·46 H.

Die Differenzen zwischen den am weitesten von einander abweichenden Kohlenstoffzahlen in den angeführten Analysen (83·77—84·24) betragen gegen $^1/_2$%, diejenigen der Wasserstoffzahlen (11·80—12·19) gegen 0·4%. Unter zehn Analysen sind viermal die Kohlenstoffzahlen höher, ebenso oft die Wasserstoffzahlen niedriger, als der Formel $C_{27}H_{46}O$ entspricht. Die niedrigste Kohlenstoffzahl weicht von der nach der letzteren Formel berechneten Zahl um 0·17% ab, die höchste übertrifft diesen Werth um 0·3%.

Wir haben nun Gallenstein-Cholesterin nach wiederholter Behandlung mit alkoholischer Kalilauge und mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol der Analyse unterworfen. Ausser diesem Präparat kam noch ein Cholesterin zur Analyse, welches durch Verseifung von reinem Chloresterylacetat mit alkoholischer Kalilauge und neuerlichem wiederholtem Umkrystallisiren erhalten worden war (Analyse III). Das untersuchte Cholesterin zeigte den Schmelzpunkt von 147° C. Zur Analyse I wurde bei 110° C., zu II bei 130°, zu III bei 115° im Luftbade, zu den Analysen IV und V bei 125—130° im trockenen Wasserstoffstrom entwässertes Cholesterin verwendet. Die erhaltenen Werthe sind die folgenden:

---

[1] Pogg. Ann. 79, 524. Ann. 76. 366. (Die zweite Analyse bezieht sich auf destillirtes Cholesterin.)

[2] Ann. 146, 175. (Aus dem Dibromür zurückgewonnenes Cholesterin.)

[3] s. Gmelin-Kraut 7, 2093.

Digitized by Google

I. 0·2507 *g* gaben 0·2762 *g* Wasser und 0·7728 *g* Kohlensäure.
II. 0·2803 *g* gaben 0·8637 *g* Kohlensäure.
III. 0·2583 *g* gaben 0·2742 *g* Wasser und 0·7956 *g* Kohlensäure.
IV. 0·2406 *g* gaben 0·2566 *g* Wasser und 0·7421 *g* Kohlensäure.
V. 0·2478 *g* gaben 0·2641 *g* Wasser und 0·7634 *g* Kohlensäure.

Für 100 Theile:

	Gefunden					Berechnet für	
	I	II	III	IV	V	$C_{27}H_{46}O$	$C_{27}H_{44}O$
C	84·07	84·04	84·00	84·12	84·02	83·94	84·37
H	12·24	—	11·79	11·85	11·84	11·92	11·46

Gegenüber dem für $C_{27}H_{46}O$ berechneten Kohlenstoffgehalt finden wir demnach ein äusserst geringes Plus, wogegen der Wasserstoff bis auf einen Fall etwas zu niedrig gefunden wurde. Diese Differenzen gegenüber den theoretischen Zahlen sind an und für sich nur minimale, und man würde sich gewiss nicht zu der Vermuthung geführt sehen können, dass dem Cholesterin eine andere Formel als $C_{27}H_{46}O$ zukomme, wenn nicht die sofort zu besprechenden und leichter zu handhabenden Abkömmlinge desselben bei den Analysen zu deutlicheren Ergebnissen geführt hätten. Es ist offenbar, dass das Cholesterin selbst zur Entscheidung einer solchen Frage, wie es der Mehr- oder Mindergehalt von zwei Atomen Wasserstoff in einem so grossen Molekül ist, nicht eben am geeignetsten ist. Es enthält Krystallwasser, dessen Bestimmung schon zu Differenzen geführt hat.[1] Um die letzten Reste des Wassers mit Sicherheit zu entfernen, ist Erwärmung auf höhere Temperatur erforderlich. So hat Heintz[2] beobachtet, dass Cholesterin, nachdem es über Schwefelsäure schon den grössten Theil seines Wassers abgegeben hatte, bei 125—130° C. nicht un-

[1] S. Schwendler und Meissner, Ann. 59, 107 und Heintz, Pogg. Ann. 79, 524.
[2] L. c.

Digitized by Google

erheblich noch an Gewicht verlor. Die Einwirkung höherer Temperaturen bei Luftzutritt scheint jedoch nicht gleichgiltig zu sein. Heintz[1] hat gefunden, dass ein durch Destillation aus dem Cholesterin erhaltener Kohlenwasserstoff an der Luft Sauerstoff anzieht. Ein solcher Vorgang, der bei einem den Terpenen oder Naphtenen, oder auch beiden Gruppen nahestehenden Körper nicht Wunder nehmen kann, könnte die Ursache davon sein, dass auch das reine Cholesterin, längere Zeit an der Luft bei höherer Temperatur getrocknet, so leicht gelb und endlich braun wird. Die Annahme, dass es sich bei der Bräunung des Cholesterins in höherer Temperatur um eine Sauerstoffaufnahme handelt, wird durch die folgende Analyse gestützt, zu welcher ein reines Präparat verwendet wurde, das durch etwa vier Wochen im Wasserbad-Trockenschranke (also bei circa 96° C.) bei Luftzutritt erwärmt worden war.

Die Analyse des gebräunten (nicht gesinterten oder geschmolzenen) Cholesterins lieferte folgende Zahlen:

0·243 *g* gaben 0·247 *g* Wasser und 0·7346 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

C .....82·45
H .....11·29.

Nach dieser Analyse waren von dem Cholesterin über 2% Sauerstoff aus der Luft aufgenommen worden.

Ob nun wirklich die Gegenwart des Krystallwassers, dessen letzte Reste eine höhere Temperatur beim Trocknen erfordern, und die Oxydirbarkeit des Cholesterins an der Luft die Ursache sein mögen oder nicht, Thatsache ist es, dass man bei den Derivaten desselben zu deutlicheren Resultaten kommt als bei dem Cholesterin selbst.

In dem folgenden Abschnitt beschreiben wir ein Verfahren, durch das es gelingt, das Chlosterylchlorid in Cholesterylacetat überzuführen. Dieses letztere gab uns bei den Analysen constant Zahlen, welche besser zu einer Formel $C_{29}H_{46}O_2$ stimmen als zu $C_{29}H_{48}O_2$, die dem Acetat eines Körpers $C_{27}H_{46}O$ entsprechen würde.

[1] L. c. S. 546 und 561.

Digitized by Google

Wir sahen uns dadurch veranlasst, das Cholesterin selbst in das bereits seit längerer Zeit bekannte, von Berthelot,[1] Loebisch,[2] Raymann[3] und Reinitzer[4] beschriebene Acetat überzuführen, um neuerdings dessen Zusammensetzung zu ermitteln. Es liegen zwei Analysen vor, welche Folgendes ergeben haben:

	Loebisch	Raymann
C	81·04	80·9
H	11·23	11·3

Wir haben das (am besten aus verdünntem Alkohol durch wiederholtes Umkrystallisiren rein zu erhaltende) Acetat mit den folgenden Ergebnissen analysirt. Dabei ist zu bemerken, dass die Analyse IV mit einem Präparat ausgeführt ist, zu dessen Herstellung das Cholesterin aus Eidotter verwendet wurde, während alle übrigen Angaben sich auf Präparate aus Gallenstein-Cholesterin beziehen.

Der Schmelzpunkt der verschiedenen Proben von Acetat lag bei 113—114° C. Zur Analyse wurde im Wasserbad-Trockenschranke getrocknet.

I. 0·2602 *g* gaben 0·2544 *g* Wasser und 0·778 *g* Kohlensäure.

II. 0·2575 *g* gaben 0·2567 *g* Wasser und 0·7676 *g* Kohlensäure.

III. 0·2655 *g* gaben 0·2659 *g* Wasser und 0·7925 *g* Kohlensäure.

IV. 0·2663 *g* gaben 0·2644 *g* Wasser und 0·7936 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Berechnet für		Gefunden			
	$C_{29}H_{48}O_2$	$C_{29}H_{46}O_2$	I	II	III	IV
C	81·31	81·69	81·55	81·30	81·41	81·28
H	11·21	10·80	10·86	11·08	11·13	11·03

[1] Ann. de chim. et phys., 3e sér., t. 56, p. 54.

[2] Ber., 5, 513.

[3] Bull. soc. chim., 47, 899.

[4] Monatshefte für Chemie, IX, 425.

Digitized by Google

Mit diesen Analysen stehen fünf weitere[1] im nächsten Abschnitte anzuführende in guter Übereinstimmung.

Da wir das Cholesterylchlorid auch in das Propionat überführen konnten und dieses Zahlen lieferte, welche sich etwas besser auf die wasserstoffärmere Formel deuten lassen, so haben wir des Vergleiches halber auch diesen schon von Obermüller[2] erhaltenen Körper nach dem von ihm angegebenen Verfahren aus Cholesterin dargestellt und nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, in dem es wie das Acetat in der Kälte sehr schwer, in der Wärme sehr leicht löslich ist, der Analyse unterworfen. Das Präparat zeigte die von Obermüller angegebenen Eigenschaften und gab folgende Zahlen:

0·2593 *g* im Wasserbad-Trockenschranke getrocknete Substanz gaben 0·2608 *g* Wasser und 0·7757 *g* Kohlensäure.

Für 100 Theile:

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{30}H_{50}O_2$	$C_{30}H_{48}O_2$	
C.....	81·45	81·82	81·59
H.....	11·31	10·91	11·18.

Obermüller fand 81·37% Kohlenstoff und 11·51% Wasserstoff.

Endlich haben wir zur vorliegenden Frage noch das Cholesterylchlorid nach sorgfältiger Reinigung der Analyse unterworfen. Das Ergebniss war folgendes:

I. 0·264 *g* nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure gaben 0·2595 *g* Wasser und 0·779 *g* Kohlensäure.
II. 0·262 *g* gaben 0·2598 *g* Wasser und 0·7739 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{27}H_{45}Cl$	$C_{27}H_{43}Cl$	I	II
C.....	80·12	80·52	80·48	80·56
H	11·13	10·69	10·92	11·01

[1] Siehe S. 10.

[2] Zeitschrift für physiol. Chemie, 15, 39.

Digitized by Google

Planer[1] fand für Kohlenstoff 79·95 und 79·62%, für Wasserstoff 11·19 und 11·17%.

Nimmt man auf Grund der angeführten und der folgenden Analysen für das Cholesterin die Formel $C_{27}H_{44}O$ an und stellt man die sich daraus ergebenden Werthe für die von verschiedenen Forschern dargestellten Derivate mit jenen Zahlen in Vergleich, welche bei den Analysen gefunden worden sind, so ergibt sich unter Berücksichtigung der gewöhnlichen Versuchsfehler, dass die gefundenen Zahlen in einzelnen Fällen besser zur wasserstoffärmeren Formel stimmen, während in einer Reihe von Fällen die Analysenresultate sich für beide Formeln deuten lassen und eine weitere Anzahl wieder für die wasserstoffreichere Formel sprechen. Wenn auch die von uns in dieser Abhandlung und eine Anzahl der in unserer ersten Mittheilung über das Cholesterin angeführten Zahlen eindeutig erscheinen, also zu Gunsten der wasserstoffärmeren Formel sprechen,[2] so wollen wir bei den Schwierigkeiten, die der definitiven Lösung solcher Fragen entgegenstehen, uns heute noch nicht mit apodiktischer Bestimmtheit für die Formel $C_{27}H_{44}O$ aussprechen, sondern nur erklären, dass wir dieselbe für sehr wahrscheinlich halten und bei unseren weiteren Arbeiten mitberücksichtigen werden.

Eine Formel $C_{54}H_{90}O_2$ kann nicht angenommen werden, da nach den Bestimmungen von J. J. Abel[3] dem Cholesterin die einfache Formel zugeschrieben werden muss.

Überführung des Cholesterylchlorids in Cholesterylester.

In unserer ersten Abhandlung haben wir schon Versuche geschildert, die Halogenadditionsproducte von Cholestenkörpern

[1] Ann., 118, 27.

[2] Am weitesten von den Zahlen für die wasserstoffärmere Formel weichen die von uns mitgetheilten analytischen Ergebnisse bei dem anfangs erhaltenen Cholesten ab. Dagegen ergab das aus dem Cholesten-Dichlorid wiedergewonnene Cholesten Werthe, welche besser auf $C_{27}H_{44}$ stimmen (berechnet 88·04% C und 11·96% H), als auf $C_{27}H_{46}$. Eine neue Analyse von Cholesten, das mit aller Sorgfalt gereinigt war, ergab 87·49% C. und 12·48% H. Walitzky fand für Kohlenstoff 87·30 und 87·48, für Wasserstoff 12·39 und 12·48%.

[3] Monatshefte für Chemie, XI, 1890, S. 67.

Digitized by Google

der Reduction zu unterwerfen. Diese Versuche wurden unter Anwendung eines sauren Reductionsmittels fortgesetzt. Wir wählten zunächst Zinkstaub und Eisessig und behandelten damit Trichlorcholestan bei Wasserbadtemperatur. Dieser Versuch liess ein verschiedenes Verhalten der beiden addirten gegenüber dem substituirten Chloratome voraussehen. Letztere Erwartung wurde denn auch nicht getäuscht, wenngleich das Resultat anders ausfiel, als nach den vorliegenden Angaben vorausgesehen werden konnte.

Das Reactionsgemisch wurde nach zwölfstündigem Erwärmen in Wasser gegossen und der sich ausscheidende weisse Körper wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz lag bei 113—114°.

Es erwies sich sehr bald, dass dieser chlorfreie Körper ebenso leicht und glatt aus Cholesterylchlorid erhalten werden kann, und dass man ferner bei dem letzteren Ausgangsmaterial den Zinkstaub durch wasserfreies Zinkacetat ersetzen kann.

Die Analysen des reinen Productes führten zu der Formel $C_{29}H_{46}O_2$.

Die Substanz zur Analyse I stammt von der Behandlung des Trichlorcholestans mit Zinkstaub und Eisessig, bei den übrigen Analysen waren die Producte aus Cholesterylchlorid erhalten, und zwar bei II und III unter Anwendung von Zinkstaub, bei IV und V mit Zinkacetat.

I. 0·2453 *g* im Wasserbad-Trockenschrank getrocknete Substanz gaben 0·2391 *g* Wasser und 0·7343 *g* Kohlensäure.

II. 0·2528 *g* gaben 0·2494 *g* Wasser und 0·7554 *g* Kohlensäure.

III. 0·2735 *g* gaben 0·2672 *g* Wasser und 0·8163 *g* Kohlensäure.

IV. 0·2605 *g* gaben 0·2601 *g* Wasser und 0·7771 *g* Kohlensäure.

V. 0·2603 *g* gaben 0·2571 *g* Wasser und 0·7798 *g* Kohlensäure.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{29}H_{46}O_2$	Gefunden				
		I	II	III	IV	V
C.....	81·69	81·64	81·49	81·40	81·36	81·70
H	10·80	10·83	10·96	10·86	11·09	10·97

Da dieser Körper alle Eigenschaften des Cholesterylacetates darbot, die Analysen jedoch mit Bezug auf die Cholesterinformel $C_{27}H_{47}O$ etwas zu hohe Kohlenstoff- und zu niedrige Wasserstoffzahlen ergaben, sahen wir uns zu den im vorstehenden Abschnitte angeführten Untersuchungen veranlasst, deren Resultate die Wahrscheinlichkeit einer Formel $C_{27}H_{44}O$ für das Cholesterin ergaben. Denn das aus Cholesterin direct gewonnene Acetat gab bei der Analyse dieselben Werthe wie das Product aus Trichlorcholestan und Cholesterylchlorid. Doch begnügten wir uns nicht mit diesem Vergleich, sondern wir stellten einerseits das von Reinitzer[1] beschriebene Dibromid des Cholesterylacetates dar, und zwar sowohl aus dem Acetate, welches direct aus Cholesterin sowie aus jenem, das aus Chlorid hergestellt war, anderseits verseiften wir das fragliche Acetat mit alkoholischem Kali, um Cholesterin daraus abzuspalten.

Das Dibromid, welches wir aus dem Acetat gewannen, das dem Chlorid entstammte, wurde zweimal aus Ätheralkohol umkrystallisirt und dabei in schönen prismatischen Krystallen erhalten.

0·2315 *g* der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0·1466 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{29}H_{46}Br_2O_2$	Gefunden
Br.....	27·24	26·95

Reinitzer fand im Mittel 27·19% Brom.

Eine weitere Bestätigung der Annahme, dass wir es thatsächlich mit nichts Anderem zu thun haben als mit Cholesteryl-

[1] Monatshefte für Chemie, IX, 432.

Digitized by Google

acetat, bot ferner die krystallographische Vergleichung der Acetatdibromide von beiderlei Herkunft. Herr A. Pelikan, Assistent an der Lehrkanzel für Mineralogie und Petrographie an der hiesigen Universität hatte die Güte, unser aus Cholesterylchlorid gewonnenes Acetatdibromid mit jenem zu vergleichen, das nach Reinitzer dargestellt worden war, und für welches Messungen von Zepharovich vorliegen. Die Untersuchung des Herrn A. Pelikan ergab, dass die beiden Substanzen auch krystallographisch identisch sind.

Die Verseifung des sowohl aus dem Trichlorcholestan wie aus Cholesterylchlorid gewonnenen Acetates geschah mit alkoholischem Kali. Das abgespaltene Cholesterin, wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, gab nach dem Trocknen bei 110° folgende Werthe:

I. 0·2172 *g* des Cholesterins aus Trichlorcholestan gaben 0·2273 *g* Wasser und 0·6679 *g* Kohlensäure.

II. 0·2699 *g* Cholesterin aus Chlorid gaben 0·2861 *g* Wasser und 0·8288 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{27}H_{44}O$	Gefunden	
		I	II
C	84·37	83·86	83·75
H	11·46	11·63	11·78

Die beiden Producte zeigten alle Eigenschaften und den Schmelzpunkt des Cholesterins.

Nachdem sich aus dem Vorstehenden ergibt, dass der Körper, welcher aus dem Trichlorcholestan durch Behandlung mit Eisessig und Zinkstaub, sowie aus dem Cholesterylchlorid durch Einwirkung von Zinkacetat entsteht, nichts anderes ist, als Cholesterylacetat, so muss seine Bildung nach den beiden folgenden Gleichungen vor sich gehen:

I. $2\,C_{27}H_{43}Cl_3+(C_2H_3O_2)_2\,Zn+4\,H = 2\,C_{29}H_{46}O_2+4\,HCl+Zn\,Cl_2$

II. $2\,C_{27}H_{43}Cl+(C_2H_3O_2)_2\,Zn = 2\,C_{29}H_{46}O_2+Zn\,Cl_2$.

Diese Bildungsweise erscheint nur darum auffallend, da von Walitzky[1] die Angabe vorliegt, dass das Cholesteryl-

[1] Ber., IX, 1310.

Digitized by Google

chlorid beim Erhitzen mit Kalium-, Natrium- oder Silberacetat, weder in alkoholischen noch essigsauren Lösungen, unter verschiedenen Bedingungen hinsichtlich der Temperatur, Dauer und Concentration, in das Cholesterylacetat übergeführt wird. Bei den Versuchen Walitzky's blieb das Chlorid unverändert, oder verlor Chlor und lieferte ein in Äther leicht lösliches Harz.

Wir haben selbst einen Versuch mit Kaliumacetat und Eisessig angestellt, wobei wir so wie Walitzky kein Acetat erhielten. Das Zinkacetat wirkt demnach in anderem Sinne als die oben genannten Acetate.

Aus dem Versuch mit dem Trichlorcholestan geht auch hervor, dass sich, wie wir erwartet haben, die beiden addirten Chloratome anders verhalten als das substituirte Chlor. Die beiden ersteren werden einfach herausgenommen, das letztere durch Acetoxyl ersetzt.

In gleicher Weise wie Eisessig neben Zinkstaub wirken auch Propionsäure und Buttersäure.

Wenn man Cholesterylchlorid mit dem zehnfachen Gewicht wasserfreier Propionsäure und etwas Zinkstaub durch mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, das durch Eingiessen in Wasser ausgefällte Product mit Äther aufnimmt, die ätherische Lösung wiederholt mit Wasser durchschüttelt und den Äther verdunstet, so erhält man Cholesterylpropionat, das durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein erhalten wird. Ein solches Product, viermal umkrystallisirt, zeigte den Schmelzpunkt 97—98° C., sowie die von Obermüller angegebenen Eigenschaften und gab bei der Analyse nach dem Trocknen im Wasserbad-Trockenschranke folgende Zahlen:

0·2328 *g* gaben 0·2337 *g* Wasser und 0·6962 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{30}H_{48}O_2$	Gefunden
C	81·82	81·56
H	10·91	11·15

Digitized by Google

In gleicher Weise wie das Acetat und das Propionat konnte endlich auch das schon von Berthelot[1] beschriebene Butyrat erhalten werden.

Nach der Veröffentlichung unserer ersten Abhandlung über das Cholesterin erschienen die Mittheilungen von A. v. Baeyer[2] und J. Thiele[3] über die Bildung blauer Nitrosochloride bei der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure und Natriumnitrit auf Körper mit tertiär-tertiärer Doppelbindung. Wir hatten in Punkt 3 unserer Schlussfolgerungen als einfachste Erklärung der Erscheinungen, welche bei den Halogenadditionsproducten der Cholestenkörper zu beobachten sind, eine derartige Bindung herangezogen. Ein Versuch ergab, dass das Cholesterin sowie das Cholesten eine Blaufärbung beim Zusammenbringen mit alkoholischer Salzsäure und Natriumnitrit nicht zeigt. Wir müssen die Aufklärung dieses Punktes unseren weiteren Studien überlassen.

Bei diesen Versuchen haben wir die Beobachtung gemacht, dass das Cholesterin sowie das Cholesten mit concentrirter alkoholischer Salzsäure behandelt, chlorhaltige krystallisirte Körper liefern, mit deren Studium wir uns nunmehr beschäftigen. Betreffs des Cholesterins wollen wir gegenwärtig nur bemerken, dass dabei nicht eine einfache Addition von Salzsäure erfolgt, sondern dass sich ein complicirterer Körper bildet.

---

[1] Ann., 112, 359.
[2] Ber. 1894, 442.
[3] Ebd. 454.

Digitized by Google

Über die Einwirkung des Stickoxydes auf einige Metalle bei höherer Temperatur

von

F. Emich.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz.

Als ich vor etwa zwei Jahren im Begriffe stand, eine Arbeit über die Einwirkung des Stickoxydes auf einige Metalle abzuschliessen, veröffentlichten Sabatier und Senderens eine Untersuchung[1] über denselben Gegenstand, deren Ergebnisse nur theilweise mit denen meiner Beobachtungen übereinstimmten. Dadurch war ich veranlasst, damals von der geplanten Publikation abzusehen, nicht nur, weil ich zu meiner Beruhigung in einigen Fällen, in welchen die französischen Forscher zu anderen Resultaten gelangt waren, die Experimente unter Anwendung möglichster Vorsicht wiederholen wollte, sondern auch, weil ich mir sagte, dass der Unbetheiligte schwer entscheidet, auf welcher Seite der Irrthum liegt, wenn nur ein Versuch dem anderen gegenübersteht.

Nach dieser Vorbemerkung kann auf den Gegenstand übergegangen werden.

1. Allgemeiner Theil.

Mit Rücksicht auf die Thatsache, dass das Stickoxyd zwischen 500° und 600° schon eine nachweisbare Zersetzung erleidet,[2] habe ich, gleich Sabatier und Senderens, die Ein-

[1] Compt. rend. *114*, 1429—1432.

[2] Berthelot, Compt. rend., *77*, 1448, und Emich, Monatshefte für Chemie, *13*, 615.

Digitized by Google

wirkung auf die Metalle in erster Linie bei oder unter der beginnenden Glühhitze studirt; in denjenigen Fällen, in welchen bei diesen Temperaturen keine Anzeichen einer Reaction beobachtet werden konnten, wurde die Wärmezufuhr nach und nach gesteigert, bis volle Rothgluth vorhanden war. Auf die Einhaltung ganz bestimmter Temperaturen habe ich vor dem Erscheinen der erwähnten französischen Arbeit keinen Werth gelegt, weil es doch gewiss — selbst bei der sorgfältigsten Regulirung des Wärmegrades von aussen her — nicht zu vermeiden war, dass die Reactionswärme ganz local eine unberechenbare Temperatursteigerung (die oft ein Erglühen der Metalle hervorrief) zustande brachte. Erst später wurde, um jedem Einwand zu begegnen, bei einzelnen Versuchen das Thermometer zu Hilfe genommen oder mit Dampfbädern gearbeitet.

Die Metalle gelangten, wie bei Sabatier und Senderens in möglichst fein vertheiltem Zustande zur Anwendung, meist in demjenigen, in welchem man sie bei der Reduction ihrer Oxyde im Wasserstoffstrome gewinnt. Trotz dieser feinen Vertheilung war die Einwirkung des Stickoxydes in der Regel beim ersten Versuch eine unvollständige, d. h. man konnte, einen Fall ausgenommen, durch einmaliges Erhitzen nicht das gesammte Metall in's Endproduct überführen; um zu diesem zu gelangen, musste man vielmehr das zu oxydirende Metall meist wiederholt zerkleinern und neuerdings in der Wärme mit Stickoxyd behandeln. Auf diesen Umstand haben die französischen Forscher anscheinend keine Rücksicht genommen, denn es wäre sonst ganz unerklärlich, dass sich in ihre Arbeit Irrthümer eingeschlichen haben, welche, kurz gesagt, darin bestehen, dass Sabatier und Senderens in einigen Fällen solche Oxydationsstufen als das Endproduct der Einwirkung ansehen, an welche das Stickoxyd noch Sauerstoff abzugeben vermag.

Dadurch wird allerdings das Hauptresultat der in Rede stehenden Arbeit, dass man bei der Einwirkung von Stickoxyd auf Metalle gewöhnlich Oxyde erhalte, welche verschieden sind von jenen, die an der Luft gebildet werden — derart beeinflusst, dass es in dieser Form kaum aufrecht erhalten werden

Digitized by Google

kann. Nach meinen Versuchen liegt vielmehr der Unterschied zwischen der Wirkung des Sauerstoffes und der des Stickoxydes auf die Metalle in der Regel darin, dass die Oxydation, wenngleich zu demselben Endproduct führend, bei Anwendung von Stickoxyd weit langsamer verläuft.

Aus der folgenden Zusammenstellung geht hervor, inwieweit die Resultate der beiderseitigen Arbeiten im Einzelnen von einander abweichen; voranschicken muss ich nur noch, dass Sabatier und Senderens bei Mangan, Wolfram, Uran, Molybdän, Titan, Zinn und Vanadin nicht die Metalle, sondern sauerstoffarme Oxydationsstufen angewandt haben.

Es sind angeführt unter

I... die Oxyde, welche beim Erhitzen mit Sauerstoff entstehen,

II... die Oxyde, welche nach Sabatier und Senderens beim Erhitzen mit NO entstehen,

III... die Oxyde, welche nach meinen Versuchen beim Erhitzen mit NO entstehen.

Ferner bedeutet »...«, dass die Einwirkung nicht näher studirt wurde, »—«, dass keine stattfindet.

Metall	I	II	III
Cu.....	CuO	Cu_2O	Cu_2O
Zn.....	ZnO	...	ZnO
Cd.....	CdO	...	CdO
Hg.....	HgO	—	—
Sn.....	SnO_2	SnO_2	SnO_2
Pb.....	Pb_3O_4	PbO	PbO
Cr.....	Cr_2O_3	...	Cr_2O_3
Mo.....	MoO_3	MoO_2	MoO_2, Mo_5O_{12}, MoO_3
W.....	WO_3	W_2O_5	WO_3
U.....	U_3O_8	»U_2O_5«	U_3O_8
Mn.....	Mn_3O_4	Mn_3O_4[1]	Mn_3O_4

[1] Die erste Angabe darüber rührt von Guntz her: Bull. d. l. soc. chimique, 3^0 série, th. VII—VIII, Nr. 10, p. 275.

Digitized by Google

Metall	I	II	III
Fe	Fe_2O_3	FeO	Fe_2O_3
Ni	NiO	NiO	NiO
Co	Co_3O_4	»protoxyd«	Co_3O_4
Ti	TiO_2	TiO_2	...
Vd	VdO_2	(Vd_2O_3) [1]	...

Demnach liefern von den angeführten sechzehn Metallen nur Kupfer, Blei und Vanadin verschiedene Oxyde, je nachdem man sie im Sauerstoff- oder im Stickoxydstrome erhitzt. Bei Quecksilber liegt der Unterschied darin, dass dasselbe beim Siedepunkte auf Stickoxyd nicht einwirkt, Molybdän endlich bildet das Trioxyd erst bei längerem Glühen im Stickoxydstrome und dann nur wenig davon.

Im Folgenden sollen nur diejenigen meiner Versuche besprochen werden, welche von Sabatier und Senderens entweder nicht oder mit anderem Erfolge ausgeführt worden sind. Mit Rücksicht auf die obwaltenden Umstände wird man entschuldigen, dass hie und da eine etwas grössere Ausführlichkeit bei der Beschreibung Platz gegriffen hat.

2. Specieller Theil.

Kupfer

gibt beim Erhitzen im Stickoxydstrome, wie ich[2] vor dem Erscheinen der Sabatier-Senderens'schen Arbeit angegeben habe, quantitativ Oxydul; zu demselben Resultate sind die französischen Forscher gelangt. Wir wollen hinzufügen, dass die Einwirkung nicht bloss bei feinvertheiltem, schwammförmigem, sondern auch bei dem als Drahtnetz angewandten Metall rasch und vollkommen vor sich geht.

Zink,

das im zusammenhängenden Zustande oder als »Staub« im Stickoxyde erhitzt wird, wirkt erst bei mässiger Rothgluth in bemerkenswerthem Grade auf das Gas ein. Als man das reinste käufliche Metall im Rose'schen Tiegel mit der vollen Gebläseflamme erhitzte, erhielt man ein schön krystallinisches

[1] Vd_2O_3 veränderte sich beim Erhitzen im NO nicht.

[2] M. *13*, 76.

Digitized by Google

Product, das nach dem qualitativen Verhalten als Oxyd angesprochen werden musste. Wurde über reinsten Zinkstaub, welcher, in einem Kaliglasrohre auf mässige Rothgluth gebracht, zur Anwendung gelangte, Stickoxyd geleitet, so bildete das austretende Gas an der Luft keine braunen Dämpfe mehr. Das graue Product enthielt eine Spur Stickstoff,[1] der als Nitrid in demselben vorliegen dürfte (vergl. »Eisen«).

Mit Rücksicht auf diese Versuche ist die Angabe von H. N. Morse und John White,[2] »das Zink vermag bei starker Hitze Stickoxyd kaum zu reduciren«, entsprechend einzuschränken.

Kadmium

gab, als Spähne davon in einem Schiffchen im Stickoxydstrome auf beginnende Rothgluth erhitzt wurden, gelbe bis braune Nadeln und schwarzbraune glänzende Körner. Die beiden Producte waren stickstofffrei, lösten sich in Salzsäure ohne Gasentwicklung und ohne Rückstand, die Lösungen gaben die Reactionen der Kadmiumsalze. Es lagen also die beiden Modificationen von Kadmiumoxyd vor, welche z. B. in Gmelin-Kraut's Handbuch[3] beschrieben werden.

Auch bei Anwendung eines Luftstromes erhält man leicht schön krystallinisches Oxyd, wenn derselbe recht langsam gewählt wird. Im Gegenfalle bedeckt sich das Kadmium mit einer festen Kruste, welche seiner Verdampfung, womit offenbar die Bildung des krystallinischen Productes zusammenhängt, hinderlich ist.

Chrom.

Das nach Glatzel[4] bereitete schiefergraue, glanzlose Metallpulver zeigte beim beginnenden Glühen nur Andeutungen

---

[1] Zur Prüfung auf Stickstoff habe ich mit einem Gemenge, das aus der zu untersuchenden Substanz und Kaliumoxalat bestand, die Lassaigne'sche Probe (Erhitzen mit Natrium und Untersuchung auf Cyan) vorgenommen. Die Reaction gelang, was kaum bemerkt zu werden braucht, sehr schön mit allen der Controle halber benützten Stickstoffverbindungen, z. B. mit einer Reihe von Nitraten, einigen Nitriten, Ammonsalzen, mit Magnesiumstickstoff etc.

[2] Zeitschr. für anorgan. Chemie, *3*, 358.

[3] III. Bd., S. 63.

[4] B. d. d. ch. G., *23*, 2127.

Digitized by Google

einer Einwirkung auf das Stickoxyd. Es änderte sein Aussehen nicht und die Gewichtszunahme war gering.

Bei dunkler Rothgluth überzog sich das Chrom mit einer blauen Schichte, deren chemische Natur mit Rücksicht auf die Gegenwart von dem überschüssigen Metall und in Anbetracht der äusserst geringen Menge nicht ermittelt werden konnte.

Bei wiederholtem Erhitzen wurde die Masse, offenbar infolge Bildung von Chromoxyd, grün, doch war selbst durch zehnmaliges Glühen des jedesmal vorher im Achatmörser fein zerriebenen Productes keine Gewichtsconstanz zu erzielen. Die gesammte Gewichtszunahme entsprach nur einem Metallgehalt von 77·6%, während die Theorie für das Oxyd Cr_2O_3 68·6% verlangt. Das Product war stickstofffrei.

	1.	2.	3.	4.	5.
Angewandt wurden..	0·4001	0·4210	0·4322	0·4385	0·4535
Gewonnen wurden ..	0·4221	0·4336	0·4404	0·4557	0·4617
	6.	7.	8.	9.	10.
Angewandt wurden..	0·4596	0·4641	0·4698	0·4733	0·4840
Gewonnen wurden ..	0·4666	0·4713	0·4743	0·4854	0·4991

Die geringe Gewichtszunahme beim Erhitzen auf beginnende Rothgluth machte die Annahme möglich, dass das reine Stickoxyd überhaupt nicht auf das Chrom wirke, sondern nur der kleine dissociirte Antheil. Dies scheint jedoch nicht der Fall zu sein, wie ein Versuch lehrt, bei welchem gewogene Mengen des Metalls einmal auf unverändertes, einmal auf theilweise zersetztes Stickoxyd wirkten:

In einem Verbrennungsrohre befanden sich in einer Entfernung von 30 *cm* von einander zwei mit Chrom beschickte Schiffchen, die auf ganz dunkle Rothgluth erhitzt wurden, während man das Stück zwischen ihnen so hell als möglich glühen liess. So kam Chrom Nr. 1 mit frischem, Chrom Nr. 2 aber mit etwas dissociirtem Stickoxyd zusammen. Die Temperatur der Schiffchen wurde selbstverständlich möglichst gleich gehalten, eher dem Chrom Nr. 1 etwas mehr Hitze gegeben.

Chrom Nr. 1 wog 0·6131 *g* und nahm um 0·0227 *g* oder 3·7% zu.
Chrom Nr. 2 wog 0·5064 *g* und nahm um 0·0206 *g* oder 4·1% zu.

Dann wurden die Schiffchen vertauscht und der Versuch wiederholt.

Chrom Nr. 2 (Platz Nr. 1) nahm um 0·0031 *g* oder 0·6% zu.
Chrom Nr. 1 (Platz Nr. 2) nahm um 0·0031 *g* oder 0·5% zu.

Digitized by Google

Molybdän.

Zur Darstellung des Metalles wurde käufliches reinstes Molybdänsäureanhydrid im Luftstrome sublimirt, und dann mit Wasserstoff bei nach und nach bis zur Gelbgluth gesteigerten Hitze reducirt. In dem gewonnenen grauen, glanzlosen Product waren die Formen der Molybdänsäurekrystalle noch deutlich erkennbar; es erlitt bei neuerlichem heftigen Glühen im trockenen Wasserstoffstrome keine Gewichtsänderung.

Beim Erhitzen im Stickoxydstrome erhielt ich zuerst eine broncefarbige Masse (Di- oder Sesquioxyd), später eine blauviolette Verbindung (Dioxyd oder wahrscheinlicher Mo_5O_{12}) und schliesslich, als Rothgluth angewandt wurde, eine kleine Menge von Molybdäntrioxyd. — Quantitative Bestimmungen auszuführen war nicht möglich, weil sichtlich stets Gemenge verschiedener Oxyde vorlagen. Man hatte also zur Feststellung der chemischen Natur nur einen zum Theil unsicheren Anhaltspunkt: die Farbe, welche zufolge der vorliegenden Angaben[1] bei den niederen Oxyden je nach den Gewinnungsmethoden eine verschiedene sein kann.

Sabatier und Senderens haben beim Erhitzen von Molybdänsesquioxyd im Stickoxydstrom Erglühen und Bildung einer violetten Verbindung, welche sie für Dioxyd erklären, beobachtet.

Wolfram,

aus sorgfältig gereinigtem Trioxyd wie Molybdän bereitet, erglühte im gepulverten Zustande, wenn es im Stickoxydstrome auf etwa 500° erhitzt wurde und bildete unter beträchtlicher Anschwellung traubige Massen, die zweifellos nicht einheitlicher Natur waren, indem einzelne Partien gelb, andere braun, wieder andere grün bis blau erschienen.

Nach viermaligem Zerreiben und Glühen im Gasstrome betrug, nachdem das Product rein gelb geworden und Gewichtsconstanz eingetreten war, der Metallgehalt 79·28%, es lag also Trioxyd vor, welches 79·31% Wolfram enthält.

	1.	2.	3.	4.
Angewandt.....	0·6926	0·4730	0·4753	0·4750 *g*
Gewonnen	0·8590	0·4782	0·4780	0·4751 *g*

Das Product der ersten Einwirkung wurde mit negativem Erfolge auf Stickstoff geprüft.

---

[1] Vergl. z. B. Dammer's neues Handbuch der anorg. Ch., III, 592.

Digitized by Google

Sabatier und Senderens haben aus Wolframdioxyd unter Erglühen blaues »Pentoxyd« erhalten.

Uran.

Die Darstellung des Metalles erfolgte nach Peligot-Zimmermann[1] durch Reduction von Tetrachlorid mit Natrium in einer verschraubten Stahlbombe.

Das Product, ein feines, schwarzes Pulver, war nicht ganz oxydfrei, denn 0·3888 *g* nahmen beim Glühen an der Luft 0·0651 *g* auf, woraus sich für das entstandene Uranuranat 85·6% Metall statt 84·9% berechnen würden; für meine Zwecke war dieser Umstand belanglos.

Das Metall verbrannte im Stickoxydgas äusserst leicht und mit fast blendender Lichterscheinung; nach dreimaligem Erhitzen war nahezu Gewichtsconstanz eingetreten:

	1.	2.	3.
Angewandt.....	0·3790	0·4314	0·4351 *g*
Gewonnen	0·4368	0·4377	0·4357 *g*

Das Product enthielt also 85·4% Metall, es war stickstofffrei (was mit Rücksicht auf die von Uhrlaub behauptete, von Hillebrand[2] jedoch widerlegte Existenz eines Oxynitrides $U_{10}N_4O_{18}$ erwähnt werden mag). Beim Glühen im Sauerstoffe änderte es sein Gewicht nicht wesentlich.

0·5675 *g* (von anderer Darstellung, wobei nach viermaligem Erhitzen Gewichtsconstanz eingetreten war) gaben 0·5667 *g*.

Es lag also Uranuranat U_3O_8 vor.

Sabatier und Senderens geben an, beim Erhitzen von Uranoxydul UO_2 unter 500° im Stickoxydstrom die schwarze Verbindung U_2O_5 erhalten zu haben.

Hiezu muss zunächst bemerkt werden, dass nach Cl. Zimmermann's äusserst sorgfältigen und ausführlichen Untersuchungen[3] die »Verbindung« U_2O_5 von Peligot kein einheitlicher Körper ist.

[1] B. B. *15*, 840.

[2] Zeitschr. für anorgan. Ch., *3*, 241.

[3] A. d. Ch., *232*, 273 ff.

Digitized by Google

Trotzdem habe ich Versuche mit Uranoxydul nach dem Erscheinen der französischen Arbeit aufgenommen; es ist mir aber nicht gelungen, etwa durch mehrtägiges Erhitzen von Uranoxydul mit Stickoxyd auf 360° jenem die einem Oxyd U_2O_5 entsprechende Sauerstoffmenge zu appliciren.

Der Versuch wurde folgendermassen angestellt: 1 *g* Uranoxydul, gewonnen durch Reduction von Uranuranat mit Wasserstoff bis zur Gewichtsconstanz, wurde in ein Einschmelzrohr von circa 120 cm^3 Inhalt gebracht. Dasselbe wurde ausgepumpt, dann mit Stickstoff gefüllt, dieser durch Stickoxyd verdrängt, später zugeschmolzen und endlich 70 Stunden ununterbrochen im Quecksilberdampfbad erhitzt. Vom gebildeten Product nahmen 1·0318 *g* beim Glühen an der Luft um 0·0215 *g* oder 2·09% zu, ein Oxyd von der Formel U_2O_5 hätte nur 0·95% aufnehmen dürfen. Ebensowenig habe ich beim Leiten von Stickoxyd über Uranoxydul, das im Schiffchen im Verbrennungsrohr bis fast zum Glühen erhitzt wurde, ein solches Oxyd gewinnen können.

Berücksichtigt man noch, dass Sabatier und Senderens analytische Daten über das angebliche U_2O_5 nicht mittheilen, sondern höchstwahrscheinlich die Natur des Productes nur aus der schwarzen Farbe (die aber nach Cl. Zimmermann unter Umständen auch dem Oxyd U_3O_8 zukommt) erschlossen haben, so wird man nicht fehlgehen, wenn man die Angabe der genannten Autoren als eine irrthümliche bezeichnet.

Eisen.

Sabatier und Senderens geben an, dass sich schwammförmiges Eisen bei 200° im Stickoxydstrome entzünde, das Product sei »protoxyd gris noir«, in welchem 77·0% Metall gefunden werden, die Rechnung verlange auch 77·0% Fe.

An dieser Angabe ist zunächst ein Versehen zu berichtigen, denn ein Oxyd mit 77·0% Eisen existirt nicht; Eisenoxydul, das allein gemeint sein kann, enthielte 77·78% Metall.

Ich kann bestätigen, dass die Entzündung von fein vertheiltem Eisen im Stickoxyde sehr leicht erfolgt (eine Temperaturmessung habe ich hier so wenig wie in anderen Fällen vorgenommen, weil der Entzündungspunkt sicher von der Fein-

Digitized by Google

heit des Materials abhängt und constante Resultate kaum erzielbar sein dürften).

Bei den ersten Versuchen (*A*) wurde Eisen im Schiffchen im Verbrennungsrohre erhitzt und nach dem Verglimmen noch etwa drei Viertelstunden auf beginnender Rothgluth erhalten. Nach dem Erkalten entfernte man (wie in allen Fällen, wo nichts Näheres angegeben ist) das im Rohre befindliche Stickoxyd durch schnelles Evacuiren und zerrieb den Inhalt des Schiffchens. Das Product hatte etwa die Farbe des gepulverten Rotheisensteins, gab aber an den Magnet noch viel ab. Nach zweimaliger weiterer Oxydation nahm es bei neuerlichem Erhitzen nur mehr um 0·2 *mg* zu und enthielt 70·3% Eisen.

0·1713 *g* gaben nach der Reduction mit Wasserstoff 0·1205 *g*.

Es lag also Eisenoxyd (das 70·0% Fe enthält) vor.

Nach dem Erscheinen von Sabatier und Senderens' Abhandlung habe ich versucht, durch Anwendung eines geringeren Hitzegrades das erwähnte schwarzgraue Eisenoxydul zu gewinnen. Es ist mir aber weder bei 360° noch bei 450° gelungen, einen einheitlichen Körper von der durch die Formel FeO ausgedrückten Zusammensetzung zu erhalten. Wir wollen zunächst einen Versuch genauer beschreiben, bei welchem die Einwirkung bei der Temperatur des siedenden Schwefels stattfand.

Versuch *B*. In ein zum vierten Theile mit Schwefel gefülltes Kölbchen wurde eine Eprouvette eingesetzt, in welche eine zweite gewogene eingefügt werden konnte. Die letztere beschickte man mit 1·5858 *g* Eisenschwamm und adjustirte sie im übrigen derart, dass sich ein beliebiger Gasstrom ins Innere leiten liess. Nun wurde die darin befindliche Luft durch reinen Stickstoff, dieser dann durch Stickoxyd verdrängt, ferner der Schwefel zum Sieden erhitzt und der Apparat drei Viertelstunden in Thätigkeit gelassen; schliesslich musste das Product im Stickstoffstrome erkalten.

Nach dem Auseinandernehmen des Apparates wog das oxydirte Metall 1·8115 *g*, die Einwirkung hatte aber sichtlich nur einen Theil des Eisens betroffen. Das Product war grauschwarz; es wurde nach dem Zerreiben vom Magnet stark und

Digitized by Google

bis auf das letzte Theilchen angezogen, enthielt also offenbar noch kein Eisenoxyd oder nur sehr wenig davon. Man trocknete das Pulver (wie bei ähnlichen Versuchen stets! — weil während des Zerreibens immer etwas Feuchtigkeit aufgenommen wurde) im Stickstoffstrome bei etwa 250° und behandelte es hierauf wie oben wieder mit Stickoxyd, wobei 1·8064—1·9476 *g* gaben. Beim neuerlichen Zerreiben kamen noch unangegriffene Metallflitter zum Vorscheine und nach dem Behandeln mit dem Magnet blieb eine kleine Menge (2 *mg*) eines rothes Pulvers übrig. Nach der dritten Behandlung (1·9289 *g* gaben dabei 1·9781 *g*) hatte das Präparat einen rothbraunen Schimmer und lieferte 80 *mg* rothes Pulver. (Das Product hatte jetzt ganz annähernd den Eisengehalt des Oxyduls, nämlich 79·7%.)

Nachdem die geschilderten Operationen noch zweimal wiederholt worden waren, hatte man etwa ein Viertel Gramm einer Substanz erhalten, welche vom Magnet kaum angezogen wurde und bei neuerlichem Erhitzen auf 450° im Stickoxyd keine beträchtliche Gewichtszunahme erlitt: 0·2371 *g* gaben 0·2386 *g*. — Bei der Reduction mit Wasserstoff erhielt man aus 0·2320 *g* Substanz 0·1649 *g* Eisen oder 71·1%. Es lag also zwar noch kein reines Eisenoxyd (welches 70·0% Fe enthält) vor; wenn man aber bedenkt, dass der Körper, wie gesagt, von rother Farbe war, und dass Eisenoxyduloxyd schon 72·4% Metall enthält, so wird man über die Natur des bei genügend langer Einwirkung zu erwartenden Körpers nicht Zweifel hegen.

Bei einem analog unter Anwendung von Quecksilberdampf angestellten Versuch erhielt man nach der vierten Oxydation eine Spur des rothbraunen Pulvers.

Als einen weiteren Versuch dieser Art führe ich noch den folgenden an.

Versuch *C*. Eine kleine Menge mit Wasserstoff reducirten Eisens wurde in ein U-förmig gebogenes Einschmelzrohr gebracht, welches man vor dem Schliessen erst mit Stickstoff, dann, um diesen zu verdrängen, mit Stickoxyd füllte. Der Inhalt des Rohres war derart bemessen, dass das Stickoxyd nöthigenfalls das ganze Eisen in Oxyd hätte überführen können. Das Rohr erhitzte man acht Stunden lang im Schwefeldampf und

Digitized by Google

verdrängte hierauf das darin befindliche Gas wieder durch Stickstoff. Das zusammengebackene oxydirte Metall lieferte beim Zerreiben im Achatmörser ausser Flittern von unangegriffenem Eisen eine verhältnissmässig gar nicht unbedeutende Menge eines rothbraunen Pulvers, offenbar Eisenoxyd.

Es wurde weiters untersucht, ob Eisenoxyduloxyd in der Hitze auf Stickoxyd einwirkt und gefunden, dass dies ganz zweifellos der Fall ist. Die Einzelnheiten des Versuches waren die des unter *B* besprochenen, mit dem Unterschiede, dass sich das Eisenoxyduloxyd neben einem Thermometer im Porzellanschiffchen im Verbrennungsrohr befand.

Versuch *D.* 0·9619 *g* Eisenoxyduloxyd wurden im Stickstoffstrome auf 380° erhitzt, der Stickstoff wurde durch Stickoxyd verdrängt und nach drei Viertelstunden wieder Stickstoff eingeleitet, während der Apparat abkühlte. Das Präparat war rothbraun geworden und hatte um 0·0271 *g* an Gewicht zugenommen. — Bei einem anderen Versuch zeigten 0·2318 *g* eine Gewichtsvermehrung um 0·0079 *g*.

Darnach kann mit Sicherheit behauptet werden, dass das Eisenoxyd das Endproduct der Einwirkung von Eisen auf Stickoxyd darstellt.

Bemerkenswerth ist noch, dass das mit Stickoxyd oxydirte Eisen stets geringe Mengen von Stickstoff enthält, welche u. A. leicht nachgewiesen werden können, wenn man die Probe in einem verschliessbaren Gläschen mit Wasser anrührt und einen rothen Lakmuspapierstreifen darüber gibt; derselbe wird nach einiger Zeit stets blau.

In welcher Form ist der Stickstoff in dem Producte enthalten?

Die Analyse kann auf diese Frage keine Antwort geben, schon desshalb nicht, weil die Stickstoffmengen sehr klein sind. In zwei Fällen betrugen sie 0·1 und 0·05%.

1. 1·2297 *g* Substanz gaben, mit Lauge gekocht, Ammoniak, welches 0·25 cm^3 Salzsäure (1 $cm^3 = 5·45$ *mg* NH_3) neutralisirte. Das Präparat war durch einmaliges Überleiten von Stickoxyd über Eisenschwamm erhalten worden, es enthielt 84·1% Eisen (0·7707 *g* gaben 0·9261 *g* Eisenoxyd).

2. 2·9775 *g* Substanz lieferten Ammoniak, das 0·35 *g* der obigen Säure neutralisirte; das wie oben gewonnene Präparat enthielt 82·4% Eisen (0·6168 *g* gaben 0·7261 *g* Oxyd).

Digitized by Google

Es bleibt also nur zu überlegen, ob unter den gegebenen Umständen die Entstehung einer Eisen-Stickstoff-Sauerstoff- oder die einer Eisen-Stickstoff-Verbindung mehr Wahrscheinlichkeit für sich hat. Wenn man bedenkt, dass die bekannten Eisensalze der Salpetersäure in höherer Temperatur nicht sehr beständig sind, wenn man dem entgegenhält, dass der Eisenstickstoff nach Rogstadius[1] bei Gegenwart von überschüssigem Eisen Weissgluth verträgt, und nach Briegleb und Geuther[2] direct aus seinen Bestandtheilen entstehen kann, wenn man endlich berücksichtigt, dass bei der Einwirkung von Eisen auf Stickoxyd nascirender Stickstoff vorhanden ist, so wird man zur Annahme gedrängt, dass der Stickstoffgehalt des Oxydationsproductes durch kleine Mengen von Eisennitrid bedingt wird. Damit steht in Einklang, dass das aus Eisenoxyduloxyd und Stickoxyd entstehende Product stickstofffrei ist.

Ich habe mich vergebens bemüht, den Versuch — Erhitzen von Eisen im Stickoxydstrome — derart anzuordnen, dass, wenn auch nur für kurze Zeit, sichtlich ein völliger Verbrauch des Stickoxydes eingetreten wäre: man kann stark oder schwach erhitzen, viel oder wenig Eisen nehmen, den Gasstrom schnell oder langsam wählen, es gelingt nicht, eine vorgelegte Sperrflüssigkeit zum Zurücksteigen zu bringen.

Kobalt.

Sabatier und Senderens geben an, dass sich schwammförmiges Kobalt bei 150° im Stickoxydstrome entzünde und braunes »protoxyd« bilde; eine Analyse wird nicht mitgetheilt.

Ich hatte vor dem Erscheinen der vielerwähnten Arbeit ebenfalls schon beobachtet, dass die Entzündung vor dem Beginne des Glühens erfolgte. Das Product war schwarz, vielleicht mit einem Stich ins Grüne, doch ist dieser Umstand mit Rücksicht auf die verschiedenen Färbungen, welche viele Oxyde je nach dem Zustande ihrer Vertheilung zeigen, kaum von Belang. Das einmal oxydirte Metall gab mit Salzsäure noch Wasserstoff; es wurde, wie dies beim Eisen (Versuch *A*) beschrieben

[1] Gmelin-Kraut's Handb., III, 365.

[2] Ann. d. Chemie, *123*, 238.

Digitized by Google

ist, so lange abwechselnd gepulvert und erhitzt, bis die Gewichtszunahme einige Zehntelmilligramme betrug. Ich führe von einem Versuch die Daten an.

	1.	2.	3.	4.
Angewandt	0·3638	0·4809	0·4835	0·4821 *g*
Gewonnen	0·4831	0·4851	0·4840	0·4824 *g*

Die totale Gewichtszunahme entsprach einem Metallgehalt von 74·5% für das Endproduct.

In einem anderen Falle enthielt dasselbe nach siebenmaligem Erhitzen 73·9%. Diese Zahlen sprechen für die Bildung von Oxyduloxyd Co_3O_4, welches 73·44% Kobalt enthält. Die Producte entwickelten mit Salzsäure Chlor.

So weit war meine Untersuchung abgeschlossen, als die Arbeit der französischen Forscher erschien und in mir Zweifel erweckte, ob ich die Oxydation doch nicht durch Anwendung einer zu hohen Temperatur — ich hatte bei Dunkelrothgluth gearbeitet — zu weit getrieben hätte.

Die Versuche wurden daher neuerdings aufgenommen, dabei aber nicht vom Metall, sondern vom Kobaltoxydul ausgegangen, in der Voraussetzung, dass dieses beim Erhitzen im Stickoxydstrome an Gewicht nicht zunehmen würde, wenn es selbst das Einwirkungsproduct von Stickoxyd auf Kobalt darstellt, oder wenn diese Rolle einem noch sauerstoffärmeren Oxyde zufiele.

Behufs Gewinnung von Kobaltoxydul fällte man Kobaltnitrat mit Kaliumcarbonat, trocknete den vollkommen ausgewaschenen Niederschlag nach Entfernung der obersten Partien, welche sich anscheinend etwas oxydirt hatten und glühte ihn im Stickstoffstrome. Das Product war ein grüngraues Pulver, welches mit Salzsäure keine nachweisbaren Mengen von Chlor entwickelte und 78·63% Metall enthielt.

1·2770*g* gaben bei der Reduction mit Wasserstoff 1·0042*g* Metall. Die Rechnung verlangt für CoO 78·67%.

Das Kobaltoxydul wurde bei einer Reihe von Versuchen genau wie das Eisenoxyduloxyd (Versuch *D*) im Stickoxydstrome erhitzt. Die Producte waren dunkelgrau bis schwarz,

Digitized by Google

entwickelten mit Salzsäure Chlor und enthielten keinen Stickstoff (wovon man sich nicht nur in der beim Zink angegebenen Weise, sondern in einem Falle überdies durch einen nach Art der Dumas'schen Bestimmung angeordneten Versuch überzeugte).

In der folgenden Übersicht sind die Einzelheiten der Versuche zusammengestellt.

Versuch	Angewandte Oxydulmenge	Temp. (uncorr.)	Dauer	Gewicht nach NO-Einwirkung	Zunahme	
					g	%
I	0·4964 *g*	400°	1h	0·5047 *g*	0·0083	1·7
II	0·2590	400	1	0·2685	0·0095	3·7
III	0·1900	404	3/4	0·1941	0·0041	2·1
IV	0·2907	401	2	0·3070	0·0163	5·7
V	1·2770	396	1 3/4	1·3210	0·0440	3·2

Da mithin zweifelsohne das Stickoxyd auf Kobaltoxydul in bemerkenswerthem Grade einwirkt, kann dieses unmöglich das Endproduct der Reaction sein; als solches ist vielmehr ein sauerstoffreicheres Oxyd, nach dem früher Angegebenen höchstwahrscheinlich das Kobaltoxyduloxyd zu bezeichnen.

Wenn auch die Reihe der untersuchten Metalle keine grosse ist, so würde sie immerhin zur Aufstellung einiger allgemeiner Gesichtspunkte genügen; ich gedenke auf dieselben zurückzukommen, wenn einmal das Verhalten der Nichtmetalle zu Stickoxyd genau studirt ist.

Es möge gestattet sein, anhangsweise noch einen anderen Gegenstand zu berühren.

Im Jahre 1892 habe ich ein paar Versuche beschrieben,[1] aus denen hervorging, dass Stickoxyd und Sauerstoff, welche behufs vollkommener Trocknung mit Phosphorpentoxyd in Röhren eingeschlossen waren, bei ihrem Zusammentreffen unter Bildung brauner Dämpfe reagirten. Seither ist eine

[1] Monatshefte für Chemie, *13*, 86.

Digitized by Google

vorläufige Mittheilung von Baker[1] erschienen, nach welcher die beiden Gase im vollkommen trockenen Zustande nicht auf einander wirken.

Es liegt mir selbstverständlich vollkommen ferne, die Resultate anzuzweifeln, welche der auf diesem Gebiete hochverdiente englische Forscher veröffentlicht hat, ich möchte nur bemerken, dass ich seit dem Erscheinen der Baker'schen Arbeit, die seinerzeit von mir beschriebenen Versuche verschieden abgeändert wiederholt, die beiden Gase bis zu drei Vierteljahren mit Phosphorpentoxyd (auch mit Schwefelsäure) getrocknet und trotzdem stets sofortige Bräunung beobachtet habe, wenn die das eine Gas vom anderen trennende Scheidewand durchstossen wurde. Es scheint also, dass für meine Versuchsanordnung wirklich der Einwand Traube's[2] gilt, d.h. dass die Phosphorsäure die Rolle des Sauerstoffüberträgers, welche sonst dem Wasser zukommt, übernommen hat.

---

[1] Chem. News, *67*, 263.

[2] Berl. Ber., *26*, 1475.

Digitized by Google

Über Stickstoffverbindungen des Mangans

von

O. Prelinger.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz.

Über die Verbindungen der Metalle mit Stickstoff findet man in der Literatur sehr zerstreute und kärgliche Angaben. Die ersten eingehenderen Versuche, solche Verbindungen darzustellen, rühren, wie es scheint, von Despretz[1] her, welcher Eisen, Kupfer, Gold, Quecksilber und Platin im Ammoniakstrom erhitzte. Bald nachher wurden von verschiedenen Forschern auch andere Metalle in dieser Hinsicht geprüft. 1862 studirten Briegleb und Geuther[2] die Affinitäten des Stickstoffs zu Metallen und lieferten die ersten Analysen des von Deville und Caron[3] entdeckten Magnesiumstickstoffs. Drei Jahre später beschäftigte sich Stahlschmidt[4] gründlich mit dem Stickstoffeisen, um den Ansichten Fremy's über die Stahlbildung entgegen zu treten. Auffallend ist es, dass mit Ausnahme einer flüchtigen Notiz,[5] auf die ich später zurückkommen werde, keine Angaben über Versuche, Stickstoff mit Mangan zu verbinden, vorhanden sind. Die vielfache Ähnlichkeit, welche das Magnesium mit Mangan aufweist, liess es möglich erscheinen, dass auch das letztere beim Erhitzen mit Stickstoff in Reaction treten könne. Ein Vorversuch, der darin bestand, dass ich Mangan in Stickstoff glühte, ergab ein Resultat, das mich ermunterte, Versuche in exacter Weise durchzuführen.

---

[1] Pogg. Ann., 1829, 93. Bd., S. 296.
[2] Ann. der Chemie, 1862, 123. Bd., S. 228.
[3] Ann. der Chemie, 1857, 101. Bd., S. 359.
[4] Pogg. Ann., 1865, 201. Bd. S. 37.
[5] Chemical News, 1887, 55. Bd., S. 155.

Digitized by Google

Das Mangan, das ich benützte, wurde auf elektrolytischem Wege gewonnen, indem ich eine Manganchlorürlösung elektrolysirte und als Kathode Quecksilber verwendete. Das hiebei gebildete Manganamalgam wurde im Wasserstoffstrom erhitzt, so dass reines Mangan zurückblieb. Ausführlicheres darüber findet man in meiner Arbeit »Zur Chemie des Mangans«.[1]

Der Stickstoff wurde aus einer Lösung von Chlorammonium und Natriumnitrit unter Zusatz von doppeltchromsaurem Kalium dargestellt und in einen grossen Gasometer gefüllt. Bevor das Gas mit dem Mangan in Berührung treten konnte, musste es concentrirte Schwefelsäure, festes Ätzkali, einen Chlorcalciumthurm, ein Rohr mit glühender Kupferspirale und nochmals concentrirte Schwefelsäure passiren. Ausserdem lag im Reactionsrohre selbst, in kurzer Entfernung von der Probe, eine glühende Kupferspirale sowie ein Schiffchen mit ebenfalls glühendem Mangan, um so die letzten Spuren von Sauerstoff oder Feuchtigkeit zurückzuhalten.

Das zu den späteren Versuchen dienende gasförmige Ammoniak wurde aus stärkstem Salmiakgeist durch gelindes Erwärmen erhalten. Dasselbe wurde vor seinem Eintritt in das Reactionsrohr ebenfalls durch mehrere Vorlagen geleitet, zunächst in eine concentrirte Ätzkalilösung, die zu dem Zwecke eingeschaltet war, um die Geschwindigkeit des Gasstromes beobachten zu können, ferner durch zwei Thürme von einer Gesammtlänge von 65 *cm*, gefüllt mit scharf ausgeglühtem Kalk, ein U-Rohr mit einer 60 *cm* hohen Schichte von Stücken frisch umgeschmolzenen Ätzkalis und nochmals durch eine 35 *cm* hohe Kalkschichte.

Verhalten von Mangan und Manganamalgam gegen Stickstoff. Eine gewogene Menge fein vertheilten Mangans wurde in ein Schiffchen gefüllt und in einem schwer schmelzbaren Glasrohr bis zur Rothgluth im Stickstoffstrom erhitzt. Selbstverständlich wurde vorerst die Luft durch Stickstoff völlig verdrängt, dann das vorliegende Kupfer und Mangan geglüht, ehe die Probe erhitzt wurde. Es zeigte sich keine weitere Erscheinung, als dass das Mangan eine dunklere

[1] Monatshefte für Chemie, 1893, S. 353.

Digitized by Google

Färbung annahm, die namentlich auf der Oberfläche deutlich sichtbar war. Dagegen behielten die unteren Partieen mehr oder weniger ihr früheres Grau. Die anfangs lockere Masse erschien zusammengebacken, sie wurde mit einer Platinnadel vorsichtig aufgelockert und neuerdings dem Stickstoffstrom bei Rothgluth ausgesetzt. Die Gewichtszunahme, die nach dem ersten Glühen stattfand, konnte jedoch selbst bei wiederholtem Auflockern und Erhitzen nicht oder nur sehr wenig erhöht werden, wie die Zahlen in nachfolgender Tabelle beweisen:

I.

Mn	Nach dem Glühen im Stickstoff	Nach nochmaligem Glühen	N-Aufnahme	Die Verbindung enthält	
				Mn %	N %
0·3243	0·3582	0·3582	0·0339	90·54	9·46
0·1891	0·2066	0·2080	0·0189	90·92	9·08
0·3129	0·3429	0·3439	0·0310	90·98	9·02
0·3092	0·3396	0·3404	0·0312	90·84	9·16
Im Mittel				90·82%	9·18%

Das Mangan vereinigte sich demnach mit dem Stickstoff zu einer Verbindung, die im Mittel 9·18% Stickstoff enthielt.

Erhitzt man Manganamalgam rasch im Stickstoffstrom, bis das Quecksilber vollständig abdestillirt ist, dann tritt die Vereinigung des Stickstoffs mit dem Mangan unter so lebhaftem Erglühen ein, dass die Erscheinung selbst bei Tageslicht deutlich wahrgenommen wird. Dass hiebei thatsächlich eine Verbindung der beiden Elemente stattfindet, beweist auch das schnelle Zurücksteigen von vorgelegtem Wasser, das trotz unverändert starkem Zuströmen des Stickstoffs nicht zum Fallen gebracht werden kann.

Der Versuch wurde auch in der Weise abgeändert, dass ich von Manganamalgam das Quecksilber bei möglichst niederer Temperatur und unter vermindertem Druck (abgelesen wurden

Digitized by Google

160 *mm*) abdestillirte und hierauf das zurückgebliebene Mangan auf Rothgluth bei gewöhnlichem Atmosphärendruck im Stickstoffstrom weiter erhitzte. Das langsame Abdestilliren hatte den Zweck, einen möglichst porösen Manganschwamm zu schaffen, der geeignet wäre, dem entgegenströmenden Stickstoff eine grosse Oberfläche zu bieten. Die in nachfolgender Tabelle II angeführten Proben 1 und 2 sind derart hergestellt und zeigen, dass die Abänderung des Versuches keinen Einfluss auf das Ergebniss hatte.

Die erhaltenen Producte wurden analysirt. Zur Stickstoffbestimmung löste ich sie in verdünnter Salzsäure, übersättigte die Lösung mit starker Lauge und fing das dabei frei werdende Ammoniak über titrirter Salzsäure auf. Um mich von der Zulässigkeit dieser Methode zu überzeugen, machte ich auch eine Bestimmung nach Dumas. Das Resultat ist mit Berücksichtigung der Fehlerquellen, die dieser Methode anhaften, dasselbe. Das Mangan wurde in gesonderten Partien durch Glühen an der Luft bis zur Gewichtsconstanz und Wägung als Manganoxyduloxyd bestimmt. Letzteres wurde nach der Wägung auf Stickstoff geprüft und stets als frei von solchem befunden.

Nachstehende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der erhaltenen Resultate.

II.

	Probe	N	N %	Mn	Mn %	Summe	
1	0·5992	0·0544	9·07	—	—	—	
2	0·4560	0·0413	9·05	—	—	—	
3	0·2111	0·0198	9·40	—	—	—	nach Dumas
4	0·2704	0·0247	9·14	—	—	—	
5	0·4430	0·0413	9·32	—	—	99·90	
6	0 3570	—	—	0·3234	90·58		
7	0·3188	0·0290	9·10	—	—	99·82	
8	0·4226	—	—	0·3834	90·72		
			9·18% N		90·65% Mn		(Mittel)

Digitized by Google

Der Procentgehalt der dargestellten Verbindung bewegt sich innerhalb geringer Grenzen, die daraus berechnete Formel ist Mn_5N_2, welche 9·27% N erfordert (Mn = 54·8; N = 14·01). Interessant ist es, dass Fremy[1] und nach ihm Silvestri[2] einen Eisenstickstoff von analoger Zusammensetzung dargestellt haben. Fremy hält das Bestehen verschiedener Verbindungen zwischen Eisen und Stickstoff für wahrscheinlich, wogegen Stahlschmidt nur eine solche, und zwar Fe_2N mit 11·1% N annimmt.

Um festzustellen, ob sich unmittelbar nach erfolgtem Erglühen des Mangans schon die Verbindung Mn_5N_2 gebildet habe, habe ich von einer Probe Manganamalgam das Quecksilber im Stickstoffstrom abdestillirt, das Erglühen eintreten und hierauf das Product möglichst rasch erkalten lassen. 0·2575 *g* enthielten 0·0207 *g* N, somit 8·03% N. Dies beweist die Nothwendigkeit, das gebildete Product auch nach erfolgtem Erglühen noch einige Zeit im N-Strom zu erhitzen, wenn man die Verbindung von der angegebenen Zusammensetzung erhalten will.

Verhalten von Mangan und Manganamalgam im Ammoniakstrom. Zu einer nach Zusammensetzung und Eigenschaften verschiedenen Verbindung gelangte ich beim Erhitzen von Mangan oder Manganamalgam im Ammoniakstrom. In diesem Falle tritt kein Erglühen ein, die Masse nimmt einen metallischen Glanz an, der beim weiteren Erhitzen einer dunkelgrauen Färbung weicht. Nach ungefähr halbstündigem Glühen liess ich die Probe im Ammoniakstrom erkalten, entfernte von derselben die obere, meist etwas schillernde Oberfläche, zerrieb das Übrige und stellte es über concentrirte Schwefelsäure. Zur Analyse löste ich die Verbindung auf dem Wasserbade in verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Platin (ohne dieses erfolgt keine Lösung). Das Austreiben und Auffangen des entstandenen Ammoniaks geschah wie früher (Destillation mit starker Kalilauge). Die Manganbestimmung erfolgte wieder durch Glühen der Verbindung an der Luft bis zur Gewichtsconstanz.

[1] Jahresbericht für 1861, S. 284.

[2] Jahresbericht für 1876, S. 246.

Digitized by Google

Nachfolgende Tabelle gibt das Resultat der Analysen.

III.

	Probe	N	N%	Mn	Mn%	Summe
1.	0·6563	0·0894	13·62	—	—	
2.	0·1430	0·0191	13·38	—	—	
3.	1·029	0·1406	13·66	—	—	
4.	0·2031	0·0278	13·70	—	—	98·1
4.′	0·3860	—	—	0·3258	84·4	
5.	0·4145	0·0566	13·66	—	—	97·96
5.′	0·3754	—	—	0·3165	84·3	
6.	0·3343	0·0458	13·70	—	—	96·5
6.′	0·4148	—	—	0·3446	82·8	
7.	0·2608	0·0351	13·43	—	—	
	Im Mittel.....		13·59% N		83·8% Mn	

Die Formel Mn_3N_2 erfordert einen Stickstoffgehalt von 14·56%. Die erhaltenen Resultate nähern sich dieser Zahl; dass sie sich mit derselben nicht völlig decken, ist wohl begreiflich, da es kaum möglich ist, das gasförmige Ammoniak luft- und wasserdampffrei zu erhalten.[1]

Dass sich beim Glühen des Mangans in einer Ammoniakatmosphäre ein stickstoffreicheres Nitrid bildet als im Stickstoffstrom, lässt sich damit erklären, dass im ersteren Falle nascirender Stickstoff in Reaction tritt.

In Betreff der Nomenclatur sei Folgendes vorangeschickt. Die stickstoffärmere Verbindung Mn_3N_2 — Pentamangandinitrid — gewonnen durch Erhitzen von Mangan im Stickstoffstrom, soll Mangannitrür, die stickstoffreichere Verbindung Mn_3N_2

[1] Briegleb und Geuther (Ann. der Chemie, 1862, 123. Bd., S. 228) erhielten bei der Analyse des Magnesiumstickstoffs die Resultate 25·3%, 24·9% und 23·8% N und nahmen nicht Anstand, dieselben als übereinstimmend mit der Formel Mg_3N_2, welche 28% N erfordert, zu betrachten. Auch die Resultate von Merz (B. B., 1891 b. S. 3943) differiren im günstigsten Falle um 1·5% vom berechneten Werthe.

Digitized by Google

— Trimangandinitrid —, welche sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf glühendes Mangan bildet, Mangannitrid genannt werden.

Eigenschaften des Mangannitrürs Mn_5N_2. Dasselbe besitzt, aus dem Schiffchen genommen, matt metallischen Glanz, zerrieben ist es ein schiefergraues Pulver (etwas dunkler als Manganpulver), das selbst unter starkem Druck nur schwer Glanz annimmt (Manganpulver nimmt keinen Glanz an). Im Wasserstoffstrom erhitzt bildet es Ammoniak, im Schwefelwasserstoffstrom Schwefelammonium. Chlorammoniumlösung wirkt im Sinne der Gleichung:

$$Mn_5N_2 + 20\,NH_4.Cl = 5.MnCl_2.2\,NH_4Cl + 12\,NH_3 + 2\,H_2,$$

d. h. wie mit Rücksicht auf das Verhalten des Mangans gegen Chlorammonium zu erwarten war.

Bei einem quantitativen Versuche wurden 0·5159 *g* eines Mangannitrürs mit 9·05% N in überschüssige Chlorammonlösung gebracht und das dabei frei werdende Ammoniak über titrirter Salzsäure aufgefangen.[1] Es entwickelten sich 0·3458 *g* Ammoniak. Die Rechnung verlangt 0·3467 *g*.

Mit Ätzkali geschmolzen entwickelt die Verbindung reichlich Ammoniak. Das Verhalten gegen andere Reagentien findet man in der IV. Tabelle.

Das specifische Gewicht wurde mittelst des Pyknometers mit möglichster Sorgfalt bestimmt. Als Pyknometerflüssigkeit diente Nitrobenzol. Es ergab sich das specifische Gewicht eines Productes bei 18° C., bezogen auf Wasser von 4°, mit einem Procentgehalt von

9·32 N zu 6·58
9·1 N zu 6·68.

Eigenschaften des Mangannitrids Mn_3N_2. Dasselbe zeigt, aus dem Schiffchen genommen, einen lebhafteren Metallglanz als das Mangannitrür, zerrieben erscheint es dunkler als dieses, nimmt hingegen bei Druck leicht Glanz an. Das Verhalten gegen Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und Ätzkali stimmt mit dem des Nitrürs überein. Sein Verhalten gegen andere Reagentien findet man in der IV. Tabelle.

---

[1] Vergl. Monatshefte für Chemie, 1893, S. 368.

Digitized by Google

Das specifische Gewicht eines Productes mit 13·6% N bei 18° C., bezogen auf Wasser von 4°, fand ich zu 6·21.

IV.

	Mn_5N_2	Mn_3N_2
1. Conc. HNO_3	1. wirkt energisch unter NO-Entwickelung ein.	1. in der Kälte ohne Einwirkung, löst langsam in der Wärme.
2. Verd. HNO_3	2. wirkt ebenfalls ein, aber ohne NO-Entwickelung.	2. wirkt nur in der Wärme ein.
3. HCl	3. concentrirte und verdünnte Salzsäure greifen lebhaft an.	3. concentrirte und verdünnte Salzsäure sind ohne Einwirkung; im Contact mit Pt jedoch erfolgt Lösung.
4. Königswasser	4. greift sehr energisch an.	4. löst langsam.
5. Conc. H_2SO_4	5. greift in der Kälte langsam, in der Wärme unter SO_2-Entwickelung rasch an.	5. in der Kälte ohne Einwirkung, greift in der Wärme unter SO_2-Entwicklung an.
6. Verd. H_2SO_4	6. greift rasch an.	6. greift in der Kälte nicht, in der Wärme langsam an.
7. Essigsäure	7. concentrirte und verdünnte Essigsäure greifen lebhaft an.	7. concentrirte und verdünnte Essigsäure sind auch in der Wärme ohne Einfluss.
8. Lauge	8. bildet NH_3.	8. bildet in der Kälte langsam, in der Wärme rasch NH_3.
9. Wasser	9. bildet ziemlich schnell NH_3.	9. bildet nur langsam NH_3.

Andere Bildungsweisen. Magnesium, an der Luft verbrannt, liefert nicht unerhebliche Mengen (25—27%) Magnesiumstickstoff, wie dies Mallet[1] nachgewiesen hat. Ich machte

[1] Jahresbericht für 1878, S. 241.

Digitized by Google

diesen Versuch mit Mangan, indem ich dasselbe im bedeckten Porcellantiegel erhitzte und dann das Pulver in eine Porcellanschale schüttete. Es verglimmte unter lebhafter Feuererscheinung, und im Verbrennungsproduct konnte durch Behandlung mit Kalilauge der Stickstoff leicht als Ammoniak nachgewiesen werden.

Auch andere Wege wurden versucht, um Manganstickstoffverbindungen herzustellen; obgleich sie von negativen Erfolgen waren, theile ich sie doch der Vollständigkeit halber mit. Wird Manganoxyduloxyd im Ammoniakstrom erhitzt, so bildet sich nur Manganoxydul. Warren[1] gibt an, dass sich bei solchem Verfahren eine Manganstickstoffverbindung bilde; ich kann dies nicht bestätigen.

Wenn man wasserfreies Manganchlorür im Ammoniakstrom erhitzt, selbst so weit, dass es zu sublimiren beginnt, so entweichen allerdings Salmiakdämpfe, doch die Bildung einer Manganstickstoffverbindung konnte ich dabei nicht beobachten. Das Reactionsproduct, welches die rosenrothe Farbe des Manganchlorürs zeigte, wurde zerrieben und über Schwefelsäure gestellt. Nach 48 Stunden prüfte ich auf Ammoniak und fand dasselbe reichlich darin, selbst auch dann noch, nachdem ich die Masse weitere acht Tage über Schwefelsäure stehen gelassen hatte. Im Wasser löste sich die Verbindung nun nicht mehr klar, es zeigte sich ein flockiger Niederschlag, der sich bald bräunte, somit Manganhydroxydul war. Seine Entstehung lässt sich so begründen, dass der Ammoniakstrom nicht luftfrei gewesen war, dass der Sauerstoff mit dem Wasserstoff des Ammoniaks Wasser gebildet, und dieses das Manganchlorür zersetzt hatte. Die entstandene Salzsäure ergab natürlich mit dem überschüssigen Ammoniak Salmiakdämpfe. Eisenchlorür, im Ammoniakstrom erhitzt, bildet bekanntlich Eisenstickstoff, Magnesiumchlorid und Manganchlorür ergeben die entsprechenden Verbindungen nicht. Dass sich beim Glühen von Manganchlorür im Ammoniakstrom eine Verbindung analog dem Chlormagnesiumammoniak[2] bilde, scheint mir im Hinblick

[1] Chemical News, 1887, 55. Bd., S. 155.

[2] Kraut-Gmelin, II, 1, S. 481.

Digitized by Google

auf das reichliche Vorhandensein von Ammoniak im Reactionsproducte wahrscheinlich.

Der Übergang einer Verbindung in die andere kann leicht durchgeführt werden. Glüht man Mn_3N_2 in einer Stickstoffatmosphäre, so erhält man Mn_5N_2, und umgekehrt ergibt Mn_5N_2, im Ammoniakstrom erhitzt, die Verbindung Mn_3N_2.

Folgende Zahlen beweisen dies.

V.

Mn_3N_2, mit 13·7% N	Nach dem Glühen im N-Strom	N-Verlust	Noch enthalten N%
0·2602 *g*	0·2470 *g*	0·0132 *g*	9·1
0·1918 *g*	0·1828 *g*	0·0090 *g*	9·4
Mn_5N_2	Nach dem Glühen im NH_3-Strom	N gefunden	N in %
0·564 *g* v. 9·1%	0·5940 *g*	0·0807 *g*	13·6
0·2783 *g* v. 9·14%	0·2913 *g*	0·0397 *g*	13·65

Die gefundenen Werthe für das specifische Gewicht der Verbindungen können benützt werden, um das noch fragliche Atomvolumen des Stickstoffs im festen Zustande zu berechnen.

Das Atomvolumen des Mn fand ich mit Zugrundelegung des specifischen Gewichtes desselben von 7·421 und dem Atomgewichte 54·8, zu 7·385.[1] Diesen Werth benütze ich zu folgender Berechnung:

Das Moleculavolumen der Verbindung Mn_5N_2 berechnet sich zu ...	46·04
Das fünffache Atomvolum des Mn	= 36·92
somit zweifaches Atomvolumen des N	= 9·12,

d. h. Atomvolumen des N = 4·56.

[1] Monatshefte für Chemie, 1893, S. 370.

Digitized by Google

Das Molecularvolumen der Verbindung Mn_3N_2 berechnet sich zu ...	31·00
Das dreifache Atomvolumen des Mn	= 22·15
somit zweifaches Atomvolumen des N	= 8·85,

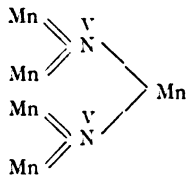
d. h. Atomvolumen des N = 4·42.

Das Atomvolumen des Stickstoffs beträgt somit in diesen Verbindungen im Mittel 4·5, welche Zahl mit dem von L. Meyer[1] angegebenen Werthe 5 gut übereinstimmt.

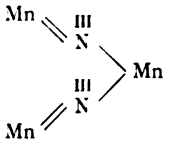
Es wäre sehr interessant, das Atomvolumen des Stickstoffs aus anderen Metallnitriden zu berechnen, leider konnte ich keine Angaben über das specifische Gewicht derartiger Verbindungen finden.

Die Constitutionsformeln der beiden Verbindungen kann man am ungezwungensten unter Zugrundelegung der Annahme, dass im Mangannitrür der Stickstoff fünfwerthig, im Mangannitrid hingegen dreiwerthig auftritt, wie folgt aufstellen:

Mangannitrür



Mangannitrid.



[1] Grundzüge der theoret. Chemie, 1893, S. 54.

Digitized by Google

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIII. BAND. VI. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

OCT 2 1895

XV. SITZUNG VOM 7. JUNI 1894.

In Verhinderung des Herrn Vicepräsidenten übernimmt Herr k. und k. Intendant Hofrath Ritter v. Hauer den Vorsitz.

Der Secretär legt das erschienene Heft I—II (Jänner und Februar 1894) des 103. Bandes, Abtheilung II. a, der Sitzungsberichte vor.

Das w. M. Herr k. u. k. Hofrath Director F. Steindachner übersendet im Auftrage Ihrer königlichen Hoheit der durchlauchtigsten Frau Prinzessin Therese in Baiern eine »Vorläufige Mittheilung über einige neue Fischarten aus den Seen von Mexico«.

Herr Prof. Dr. V. Hilber an der k. k. Universität in Graz übersendet die Ergebnisse seiner im Auftrage der kaiserl. Akademie 1893 unternommenen Reise als vorläufige Mittheilung unter dem Titel: »Reise in Nordgriechenland und Makedonien«.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Über das Spectrum des Kaliums, Natriums und Cadmiums bei verschiedenen Temperaturen«, von Regierungsrath Director Dr. J. M. Eder und Herrn E. Valenta in Wien.
2. »Zur Einwirkung der Anilinbasen auf Benzoin«, von Dr. Br. Lachowicz in Lemberg.

Ferner legt der Secretär zwei versiegelte Schreiben behufs Wahrung der Priorität vor, und zwar:

Digitized by Google

1. Von den Herren Adam Walcz und Henryk Olechowski in Lemberg, welches angeblich die Skizze einer Abhandlung über eine technische Erfindung enthält;
2. von Herrn Carl Moser in Wien mit der Aufschrift: »Selbstwirkende Regulatorbremse«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. J. Wiesner übergibt unter dem Titel: »Vergleichende physiologische Untersuchungen über die Keimung europäischer und tropischer Arten von *Viscum* und *Loranthus*« die vierte »pflanzenphysiologische Mittheilung aus Buitenzorg«.

Herr Prof. Dr. Oscar Simony überreicht eine von Herrn Dr. E. Suchanek in Wien ausgeführte Arbeit: »Über die dyadische Coordination der bis 100.000 vorkommenden Primzahlen zur Reihe der ungeraden Zahlen«.

Digitized by Google

Zur Einwirkung der Anilinbasen auf Benzoin

von

Dr. **Br. Lachowicz.**

In diesen Monatsheften vom vorigen Jahre, S. 279, wurde eine Abhandlung: »Über die Benzoin- und Benzilanilide« publicirt, in welcher unter Anderen neben den Benzilbiderivaten der Aniline auch solche des Benzoins beschrieben wurden. Durch die Abhandlung von Fr. Japp und Murray[1] über die Diphenylindole aufmerksam gemacht, habe ich die früher ausgeführten Analysen der oben genannten Körper und die Körper selbst noch einmal untersucht, und es stellte sich heraus, dass aus Versehen die Analysen der vier Benzilbiderivate für solche der Benzoinderivate ausgeführt und als solche gehalten wurden.

Es zeigte sich nämlich, dass die für Benzoinbiderivate der Anilinbasen beschriebenen Körper schon nicht die intermediären Verbindungen vorstellen, deren Bildung Bischler und Fireman[2] bei der Darstellung der Diphenylindole annehmen, sondern dass sie Diphenylindole selbst sind, identisch mit denen, die einerseits Fr. Japp und Murray, andererseits Bischler und Fireman auf anderem Wege erhalten haben.

Die Reaction zwischen salzsauren Anilinbasen und Benzoinaniliden verläuft somit folgend:

Durch die Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Benzoinanilid bildet sich das bei 125° schmelzende α-β-Diphenylanilindol.

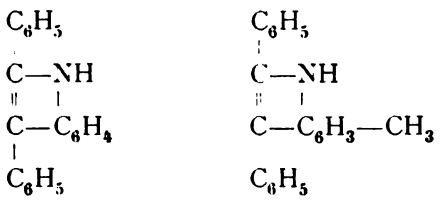
Durch die Einwirkung von salzsaurem *p*-Toluidin auf Benzoinanilid bilden sich zwei Producte: das bei 125° schmelzende α-β-Diphenylanilindol und das bei 155° schmelzende α-β-Diphenyl-*p*-toluindol.

---

[1] Ber. der Deutschen chem. Gesellschaft, XXVI, 2638.

[2] Ber., XXVI, 1340.

Digitized by Google

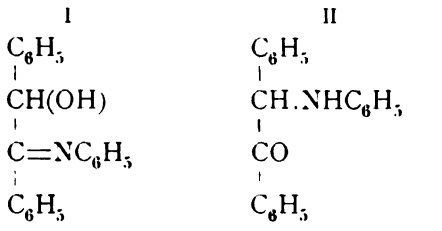


Durch die Einwirkung von salzsaurem *p*-Toluidin auf Benzoin-*p*-toluid bildet sich das bei 155—156° schmelzende α-β-Diphenyl-*p*-toluindol.

Endlich bilden sich bei der Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Benzoin-*p*-toluindol die beiden oben genannten Indole, die sich durch mehrmaliges Umkrystallisiren von einander trennen lassen.

Dass sich die erwähnten intermediären Körper wirklich zuerst bilden, kann an der Reaction bei der Einwirkung eines salzsauren Anilins auf Benzoinanilid bei etwa 160° beobachtet werden. Es entwickeln sich, wie dies in der vorigen Abhandlung beschrieben wurde, reichliche Salzsäure- und Wasserdämpfe, es bleibt somit das zweite Molekül Anilins im ersten Stadium der Reaction am Benzoinmolekül haften, und die Bildung der Indolgruppe muss erst später erfolgen.

Was nun die Structur der genannten Körper anbelangt, so hat bereits Fr. Japp darauf hingewiesen, dass dem Benzoinanilid die Formel II und nicht I



wie dies Voigt[1] angenommen habe, zukomme; welchen Formeln jedoch die genannten intermediären Körper bei der Bildung der Diphenylindole, wenn sie existenzfähig wären, entsprechen würden, ob solchen, welche Bischler und Fireman annehmen oder solchen der Benzoinanilide, kann nicht entschieden werden.

[1] Journal für prakt. Chemie, *31*, 541; *34*, 2.

Digitized by Google

XVI. SITZUNG VOM 14. JUNI 1894.

Der Secretär legt das erschienene Heft I—III (Jänner bis März 1894) des 103. Bandes, Abtheilung I, der Sitzungsberichte vor.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Ebner übergibt eine Abhandlung: »Über eine optische Reaction der Bindesubstanzen auf Phenole«.

Das w. M. Herr Director E. Weiss überreicht eine Abhandlung vom Adjuncten der Prager Sternwarte Dr. R. Spitaler unter dem Titel: »Bahnbestimmung des Kometen 1851 III«.

Der Secretär Hofrath Director J. Hann überreicht eine Abhandlung: »Die tägliche Periode der Windgeschwindigkeit auf dem Sonnblickgipfel und auf den Berggipfeln überhaupt«.

Digitized by Google

XVII. SITZUNG VOM 21. JUNI 1894.

Herr Prof. H. Höfer an der k. k. Berg-Akademie in Leoben übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Die geologischen Verhältnisse der St. Pauler Berge im östlichen Kärnten«.

Herr Prof. Dr. Karl Bobek an der k. k. deutschen Universität in Prag übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Die Invarianten der allgemeinen Fläche dritter Ordnung«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine Arbeit unter dem Titel: »Bemerkungen über die Constitution der fetten Säuren und die Löslichkeit ihrer Salze«.

Ferner legt Herr Hofrath Lieben eine Arbeit aus seinem Laboratorium von G. Johanny vor: »Über die Einwirkungsproducte der Blausäure auf Methyläthylacrolein«.

Herr Dr. Ed. Mahler in Wien überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Die Apisperiode der alten Ägypter«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Arnoux, G., Essais de Psychologie et de Métaphysique positives. Arithmétique graphiques. Les espaces arithmétiques hypermagiques. Paris, 1894; 8°.

Caruelii, Th., Epitome florae Europae terrarumque affinium sistens plantas Europae, Barbariae, Asiae occidentalis et

Digitized by Google

centralis et Sibiriae quoad divisiones, classes, cohortes, ordines, familias, genera ad characteres essentiales expositа. Fasc. I. Monocotyledones. Fasc. II. Dicotyledones. Florentiae, 1892 et 1894; 8°.

Physikalisch-technische Reichsanstalt in Charlottenburg, Wissenschaftliche Abhandlungen. Bd. I. Thermometrische Arbeiten. Berlin, 1894; 4°.

Digitized by Google

Bemerkungen über die Constitution der fetten Säuren und die Löslichkeit ihrer Salze

von

Ad. Lieben,

w. M. k. Akad.

(Mit 5 Tafeln.)

Schon seit einer längeren Reihe von Jahren habe ich in meinem Laboratorium einen Apparat aufgestellt, welcher gestattet, Salze mit Wasser bei einer constant gehaltenen Temperatur zu schütteln und der in erster Linie dazu bestimmt ist, Löslichkeitsbestimmungen auszuführen.

Um sicher zu sein, dass beim Schütteln eine völlig gesättigte Lösung erzielt wird, wurde stets die Vorsicht gebraucht, bei derselben Temperatur zwei Schüttelungen vorzunehmen, bei deren einer von Salz und Wasser, bei der anderen von Salz und einer stärker gesättigten (meist bei höherer Temperatur gemachten) Lösung ausgegangen wurde. Im ersten Falle geht der mögliche Versuchsfehler dahin, dass zu wenig, im zweiten Falle, dass zu viel Salz in Lösung gefunden wird. Stimmen beide Versuche überein, so darf die Bestimmung für richtig gehalten werden.

Eine grössere Anzahl junger Chemiker[1] hat sich auf meine Aufforderung im Laufe der Zeit an solchen Bestimmungen, die sich vornehmlich auf Salze fetter Säuren bezogen, betheiligt,

[1] A. Raupenstrauch, Sitzungsber. der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, Bd. 92, II. Abth., Juli 1885 und Monatshefte für Chemie (1885), S. 563. — S. N. Miczynski, Sitzungsber., Bd. 94, II. Abth., Juni 1886 und Monatshefte für Chemie (1886), S. 255. — E. v. Krasnicki, Sitzungsber., Bd. 96, II. Abth., Juli 1887 und Monatshefte für Chemie (1887), S. 595. — L. Sedlitzki, Sitzungsber., Bd. 96, II. Abth., Juli 1887 und Monathefte für

Digitized by Google

und wenn die Vielheit der Autoren auch ein Übelstand ist, so glaube ich bei der Gleichheit des angewandten Verfahrens doch annehmen zu dürfen, dass streng vergleichbare Resultate erzielt worden sind. Auf die Reindarstellung der Präparate wurde besondere Sorgfalt verwendet. Obgleich die Arbeiten einzeln schon veröffentlicht worden sind, dürfte eine kurze Besprechung der bisher erhaltenen Resultate vielleicht nicht ohne Nutzen sein. Zuvor aber mögen einige Bemerkungen über die chemische Constitution der fetten Säuren Platz finden, da zwischen ihr und der Löslichkeit der Salze ein, wenn auch nicht immer einfacher Zusammenhang besteht.

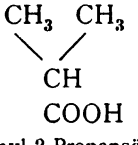
Die normalen fetten Säuren sind bekanntlich dadurch charakterisirt, dass sie einfache (nicht verzweigte) Kohlenstoffketten enthalten, so dass keines ihrer Kohlenstoffatome an mehr als zwei andere gebunden ist. Das erste Glied der Reihe, die Ameisensäure, nimmt, insofern ihr Carboxyl nicht an Kohlenstoff, sondern an Wasserstoff gebunden ist und sie nicht nur Säure, sondern zugleich Aldehyd ist, eine Sonderstellung ein, so dass sie mit den anderen Gliedern der Reihe nicht ganz vergleichbar ist. In sehr viel geringerem Grade kann aber auch bei dem zweiten Gliede der Reihe, der Essigsäure, noch von einer Sonderstellung die Rede sein, denn sie ist die einzige Säure, in der das Carboxyl an CH_3 statt an CH_2 gebunden ist. In dem Masse, als man in der homologen Reihe aufsteigt und je länger die Kette bereits ist, desto weniger wird der Einfluss

Chemie (1887), S. 563. — E. Fürth, Sitzungsber., Bd. 97, Abth. II. b, April 1888 und Monatshefte für Chemie (1888), S. 308. — P. Keppich, Sitzungsber., Bd. 97, Abth. II. b, Juni 1888 und Monatshefte für Chemie (1888), S. 589. — E. Stiassny, Sitzungsber., Bd. 100, Abth. II. b, November 1891 und Monatshefte für Chemie (1891), S. 589. — A. Deszáthy, Sitzungsber., Bd. 102, Abth. II. b, April 1893 und Monatshefte für Chemie (1893), S. 245. — V. Kulisch, Sitzungsber., Bd. 102, Abth. II. b, October 1893 und Monatshefte für Chemie (1893), S. 559. — H. Landau, Sitzungsber., Bd. 102, Abth. II. b, November 1893 und Monatshefte für Chemie (1893), S. 707. — J. König, Sitzungsber., Bd. 102, Abth II. b, December 1893 und Monatshefte für Chemie (1894), S. 17. — In Raupenstrauch's Abhandlung als der ersten in der ganzen Reihe von Arbeiten findet sich der angewandte Apparat und das bei den Bestimmungen eingehaltene Verfahren beschrieben. Für kleine Modificationen des Verfahrens siehe Fürth, Monatshefte für Chemie (1888), S. 311 und Deszáthy, Monatshefte für Chemie (1893), S. 245.

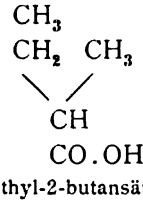
Digitized by Google

eines neu eintretenden Kettengliedes CH_2 sich geltend machen, d. h. die Ähnlichkeit zwischen den höheren Gliedern der Reihe muss eine viel ausgesprochenere sein als die zwischen den niederen Gliedern, und die durch eine Verlängerung der Kette um CH_2 bedingte Veränderung der Eigenschaften wird bei den höheren Gliedern der Reihe gleichmässiger und constanter sein als bei den niederen.

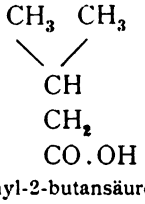
Ganz andere, viel weniger einfache Beziehungen ergeben sich bei Betrachtung der nicht normalen Säuren. Es ist meines Wissens bisher nicht hervorgehoben worden, dass sich dieselben nicht in einfache, der Normalreihe parallel laufende homologe Reihen einordnen lassen. Wenn man die höheren Homologen einer nicht normalen Säure aufsucht, so findet man, dass es für dieselbe Zusammensetzung mehr als eine mit der Säure, von der man ausgeht, homologe Säure gibt und dass die Zahl der homologen isomeren Säuren in dem Masse zunimmt, als man in der Reihe aufsteigt. Während man die Normalreihe graphisch durch eine einzige Linie ausdrücken kann, ist man gezwungen, das System der Homologen, die sich von einer mit Seitenkette versehenen Säure ableiten, durch einen von ihr als Wurzel aufsteigenden Baum darzustellen. Nehmen wir als Beispiele die nächsten Homologen, die sich von zwei der einfachsten nicht normalen Säuren, der Methyl-2-propansäure (Isobuttersäure) und der Dimethyl-2-propansäure (Trimethylessigsäure) ableiten lassen, von denen die erste durch ein an 3C, die zweite durch ein an 4C gebundenes Kohlenstoffatom besonders charakterisirt ist.



Methyl-2-Propansäure

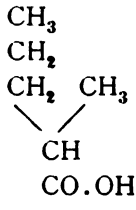


Methyl-2-butansäure 1

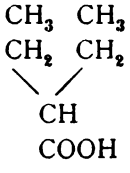


Methyl-2-butansäure 4

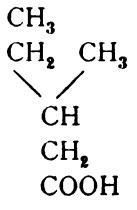
Digitized by Google



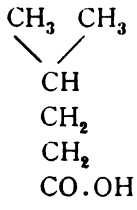
Methyl-2-pentansäure 1



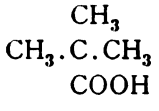
Pentan-methylsäure 3



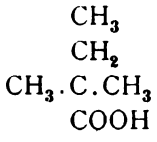
Methyl-3-pentansäure



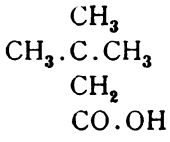
Methyl-2-pentansäure 5



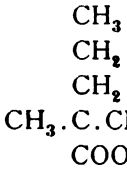
Dimethyl-2-propansäure



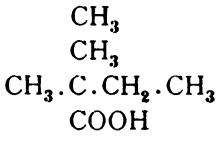
Dimethyl-2-butansäure 1



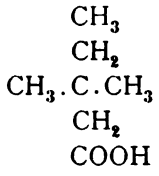
Dimethyl-2-butansäure 4



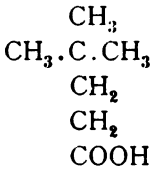
Dimethyl-2-pentansäure 1



Methyl-3-pentanmethylsäure 3



Dimethyl-3-pentansäure



Dimethyl-2-pentansäure 5

Man sieht aus der vorstehenden Zusammenstellung, obgleich in dieselbe nur solche homologe Säuren aufgenommen worden sind, die noch eine gleichartige Constitution mit der Säure, von der man ausgeht, zeigen, dass z. B. der Isobuttersäure bei den Säuren zu C_5 bereits zwei, bei den Säuren zu C_6 bereits vier homologe Säuren entsprechen u. s. f., während der normalen Buttersäure nur eine Pentansäure, eine Hexansäure u. s. f. entspricht.

Eine aufmerksame Prüfung zeigt ferner, dass bei den vorstehend zusammengestellten Säuren die Homologie nicht genau von derselben Art ist wie in der Reihe der normalen Säuren. Es

Digitized by Google

liegt dies in der Natur der Sache, denn (wenn wir auch von Betrachtungen über die Lagerung der Atome im Raume absehen) bei letzteren wird durch Einfügung eines Kettengliedes CH_2 nur in der relativen Stellung der beiden Endglieder Methyl und Carboxyl eine Änderung herbeigeführt, während bei den Säuren mit Seitenkette dies zwar auch der Fall ist, ausserdem aber auch noch eine Änderung in der Stellung der Seitenkette relativ zum einen oder anderen Ende der Hauptkette Platz greift. In diesem Sinne könnte man behaupten, dass der Begriff der Homologie sich von den normalen Säuren auf die Säuren mit Seitenketten überhaupt nicht übertragen lässt. Will man dies dennoch thun, so muss man wenigstens für letztere den Begriff der einfachen homologen Reihe aufgeben.

Die über normale und nicht normale Säuren im Vorstehenden angestellten Betrachtungen, die sich selbstverständlich auch auf Reihen anderer Körper anwenden lassen, sind für die Beurtheilung der mit Salzen fetter Säuren vorgenommenen Löslichkeitsbestimmungen von Bedeutung, denn es ergibt sich daraus, dass ein einfacher Zusammenhang zwischen Zusammensetzung und Löslichkeit höchstens bei den Salzen der normalen Säuren zu erwarten ist. Bei den nicht normalen Säuren kann ein Zusammenhang zwischen ihrer Constitution und der Löslichkeit ihrer Salze wohl auch bestehen, doch kann er schlechterdings kein einfacher sein, weil nicht allein die Zahl der Kohlenstoffatome, sondern auch die Art ihrer Verkettung in Betracht kommt, und homologe Reihen von der Art der normalen Reihe sich aus den Säuren mit Seitenketten überhaupt nicht bilden lassen.

Den Gegenstand der hier zu besprechenden Untersuchungen bildeten Silber-, Calcium- und Baryumsalze, deren Löslichkeit zwischen 0° und 80° bestimmt wurde. Von diesen drei Salzen ist bei derselben fetten Säure stets und ausnahmslos das Silbersalz am schwersten, das Baryumsalz am leichtesten löslich. Diese Thatsache ist bemerkenswerth, weil bei anderen Säuregruppen sehr oft die Baryumsalze schwerer löslich sind als die Calciumsalze. Während ferner die Silber- und Calciumsalze gut krystallisiren, ist dies bei den Baryumsalzen sehr oft nicht der Fall, und besonders bei den nicht normalen fetten

Digitized by Google

Säuren musste auf Gewinnung eines krystallinischen Baryumsalzes und dessen Löslichkeitsbestimmung häufig verzichtet werden.

Silbersalze.

Dieselben bieten den besonderen Vortheil, dass sie krystallwasserfrei sind. Infolge dieses Umstandes sind diese Salze vergleichbarer unter einander, als es sonst der Fall wäre, und es mag wohl auch damit zusammenhängen, dass ihre Löslichkeitscurven einen einfachen Verlauf nehmen.

Zieht man zunächst die Silbersalze der normalen fetten Säuren von der Essigsäure (Äthansäure) bis zur Önanthylsäure (Heptansäure) in Betracht, so zeigt ein Blick auf Tafel I, dass hier ein sehr einfacher Zusammenhang zwischen Zusammensetzung und Löslichkeit besteht. Mit zunehmendem Moleculargewicht werden die Silbersalze immer unlöslicher, und zwar gilt dies von allen Temperaturen zwischen 0° und 80°, bei denen man eine Vergleichung anstellt. Die Curven sind nicht parallel, ändern sich aber mit steigendem Moleculargewicht in dem Sinne, dass sie immer weniger steil ansteigen, so dass je grösser das Moleculargewicht ist, die Unterschiede der Löslichkeit desselben Salzes bei verschiedenen Temperaturen immer kleiner werden. Daraus ergibt sich zugleich die praktisch nicht unwichtige Thatsache, dass für die Silbersalze zweier normaler fetter Säuren die Löslichkeitsdifferenz bei höheren Temperaturen stets grösser ist als bei niedrigeren.

Bemerkenswerth scheint mir ferner zu sein, dass die Propionatcurve der Acetatcurve viel näher steht als der Butyratcurve, sowie dass der Unterschied zwischen der Hexanat- und der Heptanatcurve auffallend klein erscheint. Eine experimentelle Überprüfung wäre hier vielleicht wünschenswerth, ehe weitere Schlüsse gezogen werden.

Vergleicht man die Silbersalze der normalen fetten Säuren mit denen der isomeren nicht normalen Säuren, so beobachtet man im Allgemeinen für die letzteren eine grössere (meist sogar bedeutend grössere) Löslichkeit. Ob dem ein allgemeines Gesetz zu Grunde liegt, ist jedoch zweifelhaft, denn abgesehen davon, dass das vorliegende Beobachtungsmaterial vielleicht noch nicht

Digitized by Google

ausreicht, einen solchen Schluss mit einiger Sicherheit zu begründen, muss eine bisher allerdings vereinzelt stehende Ausnahme von dieser Regel schon jetzt constatirt werden. Das Silbersalz der Methyl-2-Butansäure 4 (Isovaleriansäure) hat sich nämlich schwerer löslich gezeigt als das der Pentansäure (Norm. valeriansäure).

Die Löslichkeitscurven zwischen 0° und 80° der Silbersalze nicht normaler fetter Säuren, und zwar anschliesslich solcher, die nur einen Seitenzweig haben, also nur ein C enthalten, das an 3C, und keines, das an 4C gebunden ist, sind in Tafel II zusammengestellt. Man ersieht daraus, dass bei diesen Säuren die Löslichkeit der Salze sehr stark durch die Stellung der Seitenkette relativ zum Carboxyl einerseits, zum endständigen Methyl der Hauptkette anderseits beeinflusst wird. So ist z. B. das Silbersalz von Methyl-2-butansäure 1 sehr viel leichter löslich als das von Methyl-2-butansäure 4, das von Methyl-3-pentansäure viel leichter löslich als das von Methyl-2-pentansäure 1 und dieses wieder leichter löslich als das von Methyl-2-pentansäure 5.

So weit bei dem geringen Umfang des vorliegenden experimentellen Materiales Generalisationen erlaubt sind, könnte man darauf hinweisen, dass die in Säuren enthaltene Gruppe $CH_3 . CH_2 . CH(CH_3)$ grössere Löslichkeit der Silbersalze mit sich bringt. So nimmt in Bezug auf Löslichkeit das methyläthylessigsaure (methyl-2-butansäure) Silber nicht seinen Platz zwischen dem dimethyl- und diäthylessigsauren Silber, sondern ist bedeutend löslicher nicht nur als das diäthyl-, sondern auch als das dimethylessigsaure Silber. Gleicherweise ist das methyläthyl-3-propionsaure (methyl-3-pentansaure) Silber leichter löslich als das dimethyl-3-propionsaure (methyl-2-butansaure 4) Silber.

Diese Beobachtungen, welche mit den in der homologen Reihe der normalen Säuren erkannten Regelmässigkeiten, wonach mit steigendem Moleculargewicht die Löslichkeit abnimmt, im Widerspruch stehen, werden etwas leichter verständlich, wenn man sich der früher angestellten Betrachtungen erinnert, wonach es homologe Reihen von der Art der Normalreihe bei den Säuren mit Seitenketten nicht gibt.

Digitized by Google

Vergleicht man anderseits die Dimethyl- mit der Diäthyl- und Dipropylessigsäure,[1] so findet man für ihre Silbersalze ähnliche Relationen wie für die normalen Säuren, nämlich die Unlöslichkeit nimmt mit steigendem Moleculargewicht zu und die Curven werden immer weniger ansteigend. Dasselbe gilt für die Silbersalze der Methyl-2-propansäure (Isobuttersäure), Methyl-2-butansäure 4 (Isovaleriansäure) und Methyl-2-pentansäure 5 (Isocapronsäure), die relativ zu einander das normale Verhalten zeigen.

Baryumsalze.

Da sich die Untersuchung meist nur auf die Salze normaler Säuren erstreckt hat, so soll auch nur von diesen hier die Rede sein. Trotz der Ungleichheit im Krystallwassergehalt, die eine einfache Beziehung zwischen der chemischen Natur der Säuren und der Löslichkeit ihrer Salze vielleicht hätte verwischen können, tritt uns in Taf. III eine solche Beziehung in unverkennbarer und nicht minder deutlicher Weise als bei den Silbersalzen der normalen Säuren entgegen. Gerade wie bei diesen wächst die Unlöslichkeit der Salze mit der Zunahme der Moleculargewichte. Scheinbar steht freilich die Löslichkeit des ameisensauren Baryums, die sich einigermassen der des Butyrates nähert, mit dieser Regel im Widerspruch. Es scheint mir jedoch, dass dieser Widerspruch seine Bedeutung verliert, wenn man in Erwägung zieht, dass, wie schon eingangs besprochen, die Ameisensäure eine von der der übrigen fetten Säuren wesentlich verschiedene Constitution besitzt.

Vom buttersauren Baryum angefangen haben die Löslichkeitscurven sehr ähnliche Gestalt, werden aber (wie bei den Silbersalzen) immer flacher und horizontaler, so dass der Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit immer geringer wird. Bei etwa 30—40° zeigen sie ein Löslichkeitsminimum.

Die Curve des Acetates wendet im Gegensatze zu der des Butyrates ihre concave Seite der Abscisse zu, während die des Propionates in ihrer Gestaltung zwischen beiden steht. Im

---

[1] Die Curve des dipropylessigsauren Silbers wurde von Fürth (l. c.) nur unvollständig ermittelt und ist desshalb in Tafel II nicht aufgenommen.

Digitized by Google

Übrigen weichen die Curven des Acetates und Propionates (ähnlich wie bei den Silbersalzen) stärker von denen der höheren Säuren, die mit der Buttersäure beginnen, ab als diese unter einander, und steht die Propionatcurve der Curve des Acetates näher als der des Butyrates.

Calciumsalze.

Wenn wir die Salze der normalen Säuren (siehe Tafel IV) zunächst in Betracht ziehen, so zeigt sich, dass von der Propionsäure bis zur Önanthylsäure (Heptansäure) die Löslichkeitscurven der Calciumsalze einen ähnlichen Verlauf nehmen und zugleich immer flacher und horizontaler werden, ganz entsprechend den Beobachtungen an den Silber- und Baryumsalzen. Auch nimmt wie bei diesen Salzen die Löslichkeit vom Propionat angefangen mit steigendem Moleculargewicht ab.

Dass das ameisensaure Calcium nicht das leichtest lösliche Salz ist, sondern sich einigermassen dem buttersauren nähert, kann, wie schon früher besprochen wurde, kaum als Anomalie betrachtet werden. Wohl aber begegnen wir einer solchen bei Betrachtung der Löslichkeitscurven des Acetates und Propionates, da auffallenderweise das Propionat löslicher ist als das Acetat. Zwar verschwindet für den grössten Theil der beiden Curven diese Ausnahme, wenn man die Berechnungsweise ändert und statt die Gewichtstheile wasserfreies Salz anzugeben, die von 100 Theilen Wasser gelöst werden, vielmehr die Zahl der Salzmoleküle angibt, die von 100 Molekülen Wasser gelöst werden, eine Berechnungsweise, die praktischen Zwecken weniger entspricht, aber rationeller ist als die übliche. Aber wenn auch bei solcher Darstellung das propionsaure Calcium im Vergleich zum essigsauren Calcium zwischen 0° und 70° als das schwerer lösliche Salz erscheint, was den im Vorstehenden erkannten Gesetzmässigkeiten entspricht, so bleibt es doch auch dann in hohem Grade auffällig, dass die Löslichkeitscurve des Propionates nur wenig unter der des Acetates liegt, während sie durch einen weiten Zwischenraum von der des Butyrates getrennt ist.

Hier, scheint mir, macht sich die Sonderstellung der Essigsäure geltend, auf die schon in der Einleitung hingewiesen

Digitized by Google

wurde und die zwar viel weniger ausgesprochen ist als die der Ameisensäure, aber doch Ursache sein könnte, dass die essigsauren Salze minder löslich sind, als eigentlich nach ihrer Stellung in der homologen Reihe zu erwarten wäre. Auch bei den Silber- und Baryumsalzen wurde eine analoge Wahrnehmung gemacht. Ein Grund, warum diese Anomalie gerade bei den Calciumsalzen stärker hervortritt, lässt sich wohl nicht angeben, doch kann das niedrigere Atomgewicht des Calciums möglicherweise dafür von Bedeutung sein.

Vergleicht man die Calciumsalze der normalen Säuren mit denen der isomeren, nicht normalen, so findet man, dass die ersteren schwerer löslich sind, jedoch mit der Ausnahme, dass das trimethylessigsaure Calcium, dessen Löslichkeitscurve in Tafel V, die nur Säuren mit einer Seitenkette umfasst, nicht aufgenommen ist, schwerer löslich ist als das normalvaleriansaure.

Unterwirft man die Calciumsalze der nicht normalen Säuren (mit nur einer Seitenkette) einer näheren Betrachtung (siehe Tafel V), so zeigen sich die Curven des diäthylessigsauren und dipropylessigsauren Calciums ungefähr parallel und das letztere Salz, wie zu erwarten, viel schwerer löslich als das erstere. Dagegen nimmt die Curve des dimethylessigsauren Calciums einen ganz anderen, stark aufsteigenden, statt fallenden Verlauf.

Das methyläthylessigsaure (methyl-2-butansaure) Calcium ist leichter löslich nicht nur als das diäthylessigsaure (pentanmethylsaure 3) Calcium, sondern auch als das dimethylessigsaure (methyl-2-propansaure) Calcium. Eine ähnliche Beobachtung ist bei den entsprechenden Silbersalzen gemacht worden.

Ferner verfolgt die Löslichkeitscurve des methyläthylessigsauren Calciums von 0° bis 40° eine ansteigende, von 40° bis 80° eine absteigende Richtung, während die Curve des dimethylessigsauren Calciums von 0° bis 80° eine ansteigende, diejenige des diäthylessigsauren Calciums von 0° bis 80° eine absteigende Richtung einhält. Interessant ist auch, dass das methyläthyl-3-propionsaure (methyl-3-pentansaure) Calcium eine dem methyläthylessigsauren Calcium parallele Löslichkeitscurve mit einem Löslichkeitsmaximum bei 40° aufweist.

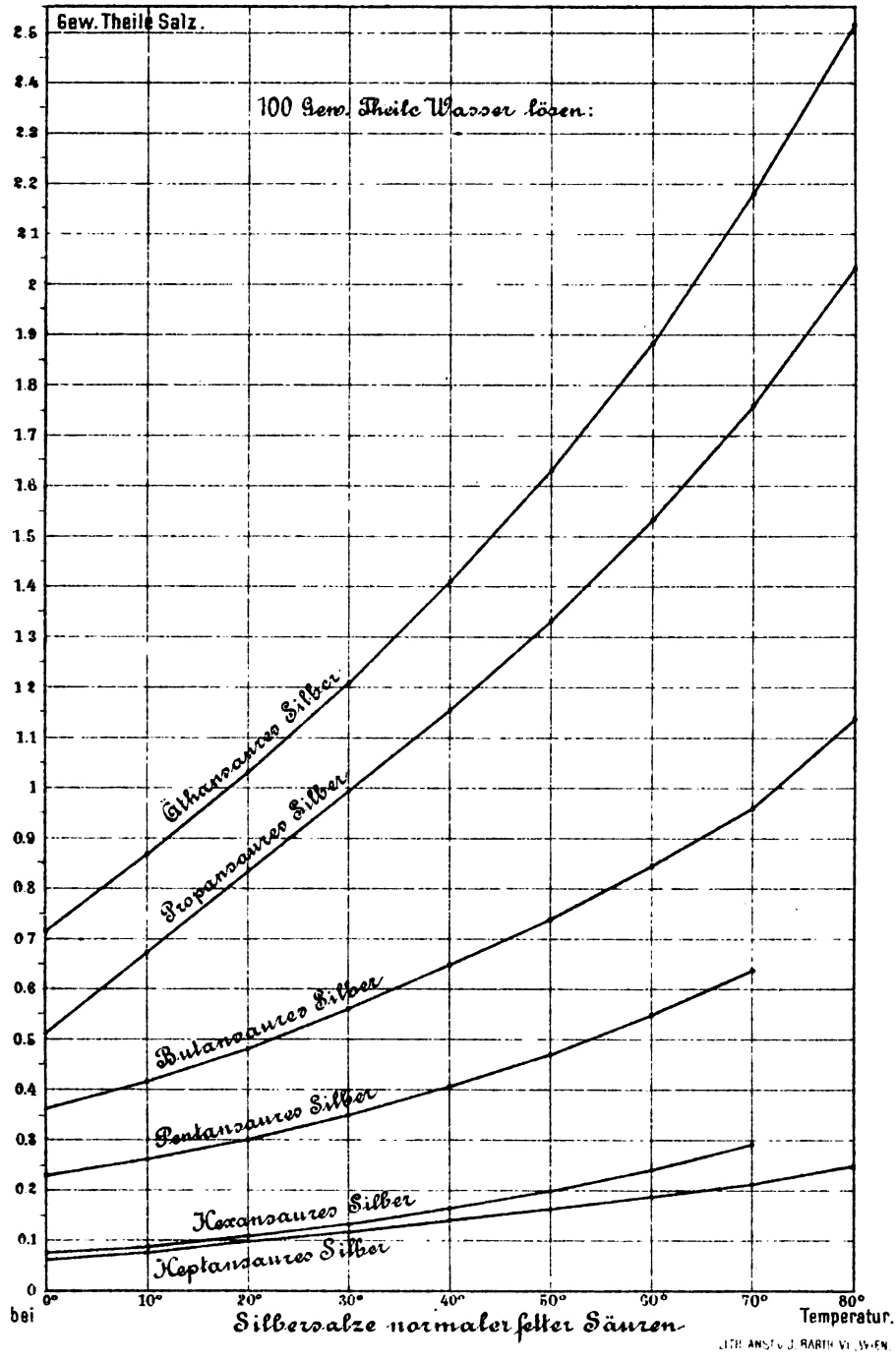
Das isocapronsaure Calcium ist schwerer löslich als das isovaleriansaure und dieses schwerer löslich als das isobutter-

Digitized by Google

saure Calcium, doch zeigt die Curve des isovaleriansauren Calciums eine andere Krümmung als die Curven der beiden anderen Salze.

Fasst man sämmtliche in vorstehender Abhandlung besprochenen Resultate von Löslichkeitsbestimmungen zusammen, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dass gesetzmässige Beziehungen zwischen der Zusammensetzung der fetten Säuren und der Löslichkeit ihrer Salze bestehen. Für die normalen Säuren ist diese Beziehung eine verhältnissmässig einfache, die namentlich bei Weglassung der ersten Glieder der homologen Reihe scharf hervortritt. Für die nicht normalen Säuren kann eine ähnlich einfache Beziehung aus Gründen, die schon in der Einleitung dargelegt sind, nicht erwartet werden, doch ist ein Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung und chemischen Constitution der Säuren einerseits und der Löslichkeit ihrer Salze anderseits auch hier unverkennbar. Wenn erst ein grösseres Versuchsmaterial vorliegt, dürfte es wohl gelingen, diesen Zusammenhang schärfer zu präcisiren.

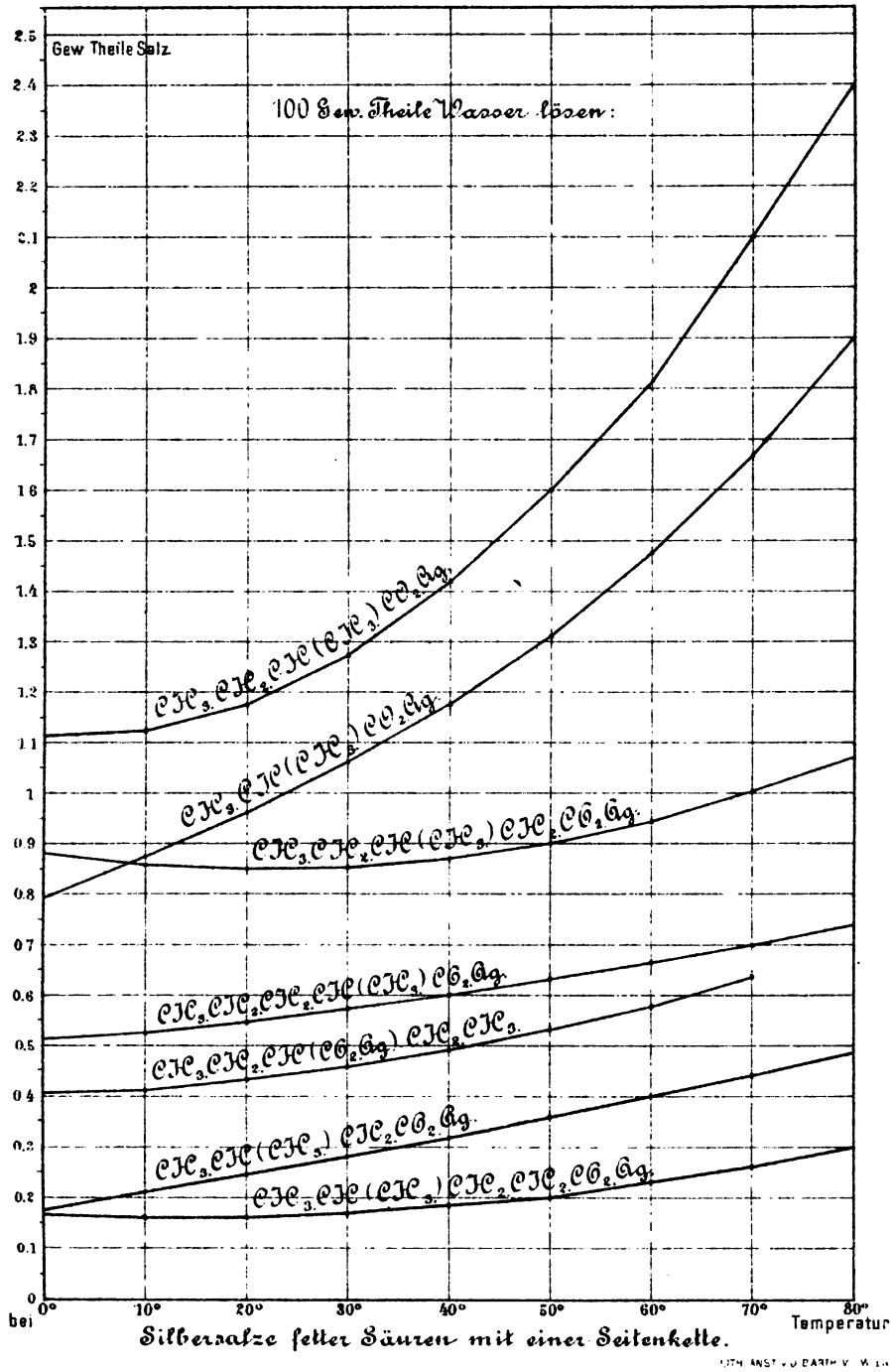
Digitized by Google



Sitzungsberichte d. kais. Akad. d. Wiss., math.-naturw. Classe. Bd. CIII. Abth. IIb. 1894.

Digitized by Google

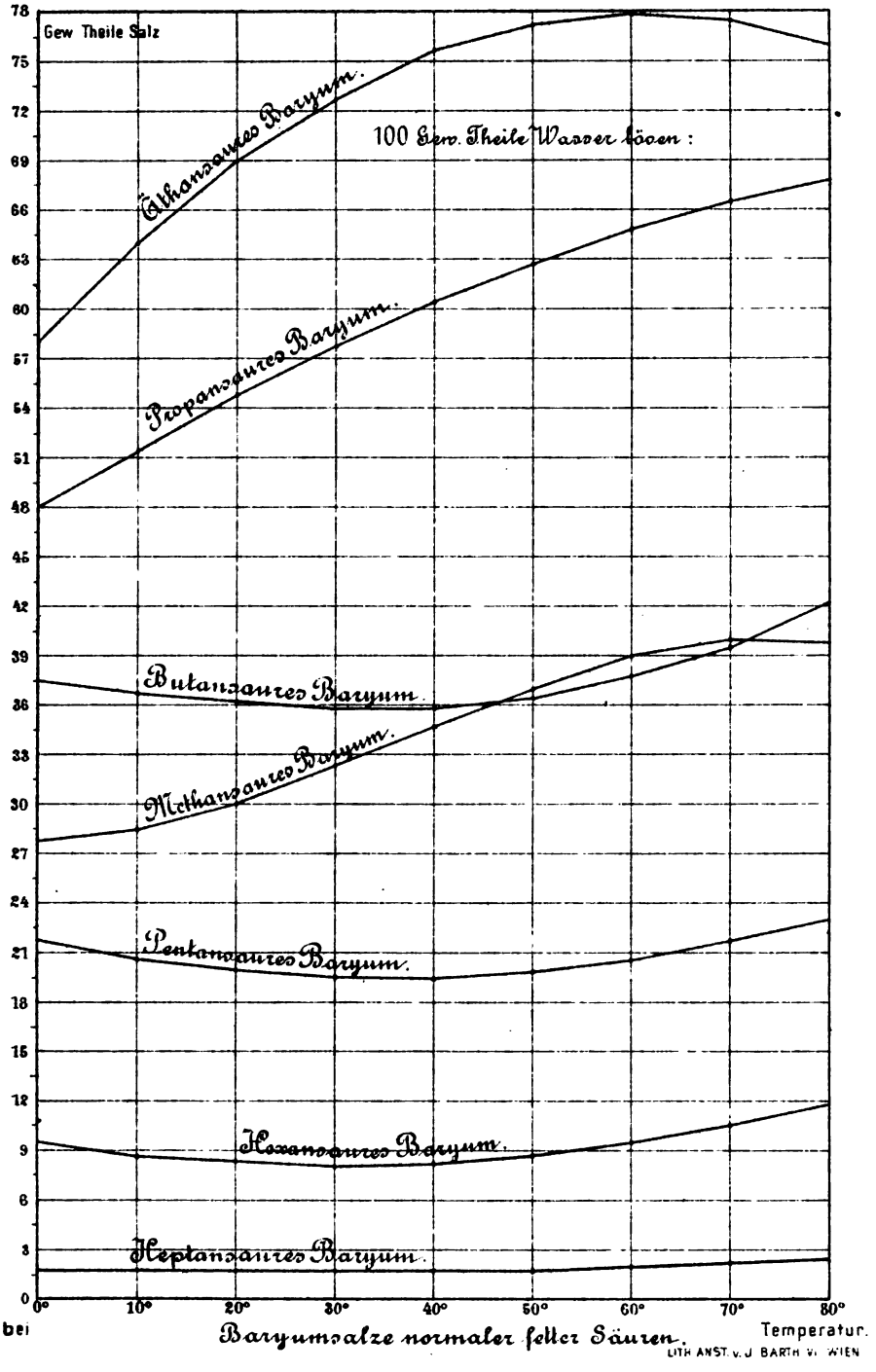
Digitized by Google



Silbersalze fetter Säuren mit einer Seitenkette.

Digitized by Google

Digitized by Google

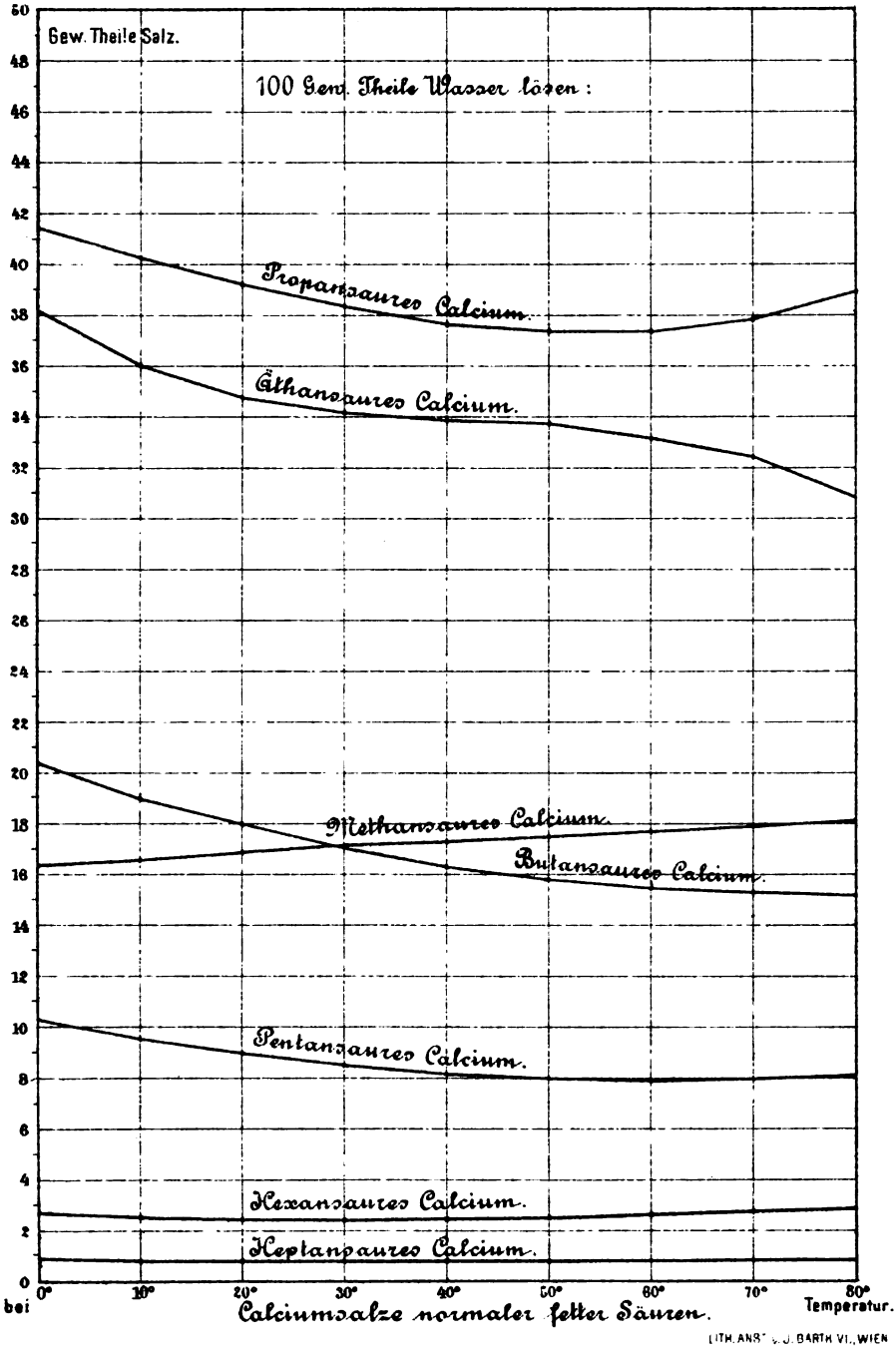


Baryumsalze normaler fetter Säuren.

LITH ANST. v. J. BARTH W. WIEN

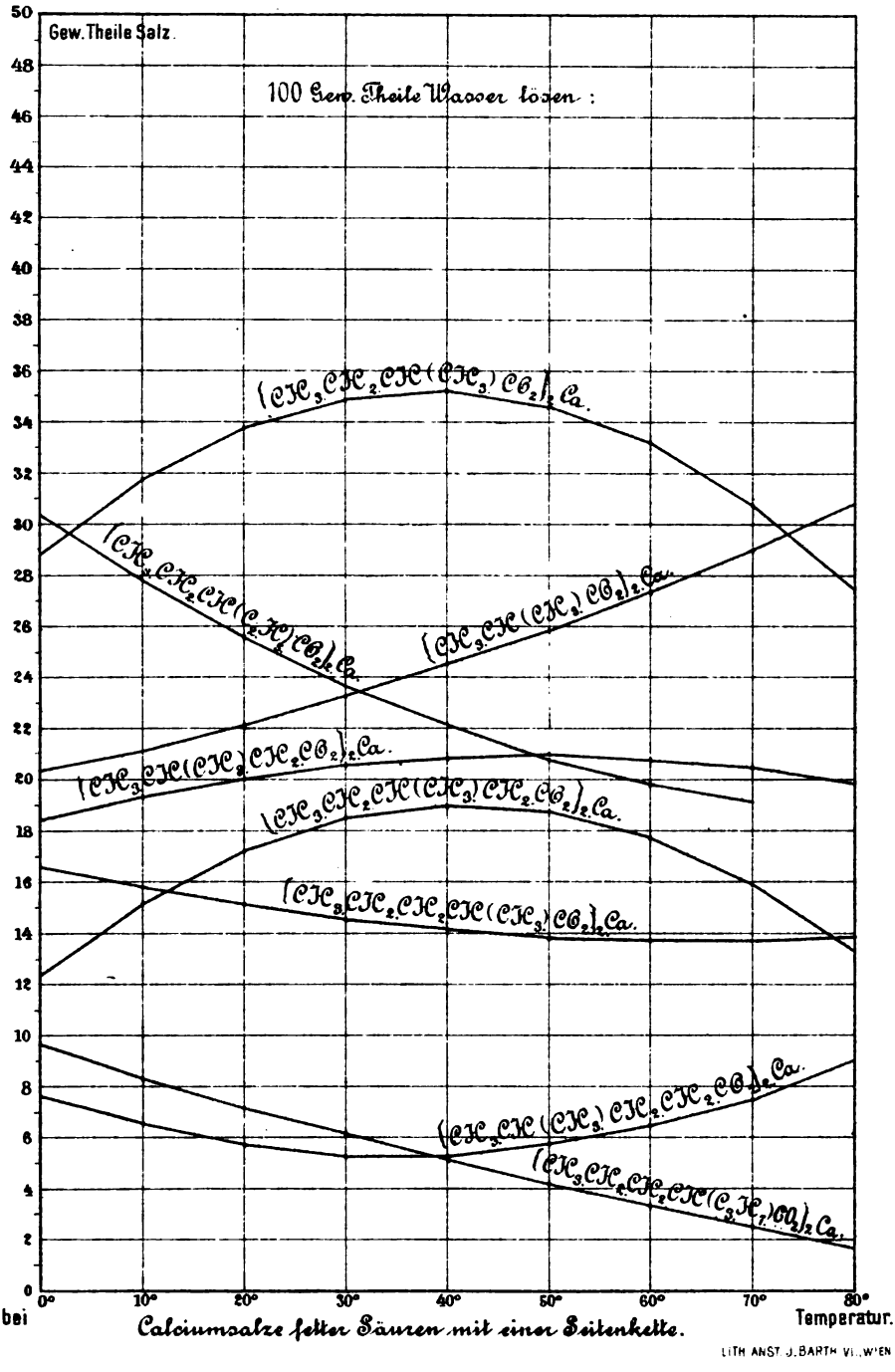
Digitized by Google

Digitized by Google



Digitized by Google

Digitized by Google



Digitized by Google

Digitized by Google

Über die aus der Einwirkung von Blausäure auf ungesättigte Aldehyde hervorgehenden Verbindungen

(II. Mittheilung)

von

Gustav Johanny.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben
an der k. k. Universität in Wien.

Vor längerer Zeit habe ich gezeigt,[1] auf welche Art die Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure auf Methyläthylacroleïn zu dem Amid einer ungesättigten Oxysäure der Heptylreihe geführt hat. Es war mir damals nur möglich das Calciumsalz dieser Säure, der α-Oxy-β-Propyliden-*n*-Buttersäure, in eben für die Analyse ausreichender Menge darzustellen, auf die Isolirung der Säure selbst musste ich verzichten.

Nachdem ich in der Folge eine grössere Menge Säureamid auf dem beschriebenen umständlichen Wege dargestellt hatte, wurde dasselbe mit Ätzbaryt zersetzt, aus dem krystallisirten Bariumsalz die gesuchte ungesättigte Oxysäure $C_7H_{12}O_3$ erhalten und diese durch die Elementaranalyse und die Bromaddition identificirt. Auch in dem mit zwei Molekülen Wasser krystallisirenden Zinksalz bestätigte die Zinkbestimmung die für die Säure durch die Elementaranalyse gefundenen Werthe.

Da die in Rede stehende Säure in der βγ-Stellung doppelt gebundene Kohlenstoffatome hat, versuchte ich die von Rud. Fittig angegebene Umwandlung der Dibromide solcher Säuren

[1] Monatshefte für Chemie, XI, 399 ff.

Digitized by Google

zu Lactonen und Ketonsäuren durchzuführen. Ich erhielt aus Chloroformlösung das Dibromid krystallisirt und aus demselben mittelst Natriumcarbonat das entsprechende ebenfalls krystallisirte Bromlacton. Da hiebei unter Abspaltung von Ameisensäure wieder das Ausgangsmaterial, nämlich Methyläthylacroleïn entstand, war die Reaction bis zur Bildung von Oxylacton und γ-Ketonsäure nicht durchzuführen.

Auch die gesättigte Säure konnte ich nicht darstellen. Natriumamalgam, Zink in saurer und in ammoniakalischer Lösung wirkten auf die ungesättigte Säure gar nicht ein, Jodwasserstoffsäure reducirte unter Abspaltung von Ameisensäure bis zum gesättigten Kohlenwasserstoff C_6H_{14}, beziehungsweise dem Jodid desselben.

Das Bariumsalz, das Dibromid und das Bromlacton der ungesättigten Säure lieferten gut ausgebildete, messbare Krystalle. Die Krystalle des Säureamid liessen nur eine annähernde Messung zu.

Herr Ad. Stengel hatte die Freundlichkeit, die krystallographische Bestimmung dieser Körper im mineralogischen Institut des Herrn Prof. A. Schrauf auszuführen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle besten Dank sage.

Das Amid der α-Oxy-β-Propyliden-*n*-Buttersäure wurde auf die in der ersten Mittheilung beschriebene Art durch Verseifung des acetylirten Cyanides mit rauchender Salzsäure dargestellt und wiederholt aus Alkoholäther umkrystallisirt.

Herr Ad. Stengel theilt mir über dasselbe Folgendes mit:

Krystallsystem: triklin?

Die untersuchte Substanz krystallisirt in dünnen Plättchen mit rhombischem Querschnitte von 124° und stark corrodirten Seitenflächen ($\infty P_1 P$), die eine verlässliche Bestimmung des Krystallsystems nicht zulassen. Die Substanz ist zweiaxig.

Um das Bariumsalz der ungesättigten Säure darzustellen, wurde das Amid mit Ätzbaryt mehrere Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt und dann so lange von der Lösung abdestillirt, als noch Ammoniak fortging. Nach Abfiltriren vom überschüssigen Bariumhydroxyd wurde in die zum Kochen

Digitized by Google

erhitzte Lösung Kohlensäure eingeleitet, Baryumcarbonat abgetrennt und mit heissem Wasser nachgewaschen. Die wässerige Lösung des Baryumsalzes schied nach Einengen am Wasserbade säulenförmige, winkelig aneinander gelagerte Krystallstöcke ab.

Die aus Wasser umkrystallisirte Substanz wurde krystallographisch bestimmt:

Krystallsystem: rhombisch.

Axenverhältniss $a : b : c = 1 \cdot 0296 : 0 \cdot 9369 : 1$.

An den leistenförmig ausgebildeten Plättchen wurden folgende Flächen beobachtet: $0P$ vorherrschend, $^1/_4 \breve{P}\infty$, ∞P, $\breve{P}2$ $2\breve{P}2$, $4\breve{P}2$.

Die wichtigsten Winkelwerthe sind:

$$\infty P : \infty P' = 84° 35'$$
$$0P : 2\breve{P}2 = 114\ 17.$$

Die Plättchen zeigen gerade Auslöschung.

Das Baryumsalz ist in Alkohol sehr schwer, in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus der wässerigen Lösung mit 3 Molekülen Wasser.

Zur Analyse wurde das Salz wiederholt aus Wasser umkrystallisirt, zerrieben und zwischen Filtrirpapier trocken gepresst.

0·6862 *g* Substanz verloren, bei 97° im Meyer'schen Luftbad zum constanten Gewicht erhitzt, 0·0760 *g*, d. i. 11·08 %. Für $Ba(C_7H_{11}O_3)_2 + 3H_2O$ wären 3 Moleküle Krystallwasser mit 11·32 % berechnet.

0·9727 *g* bei 97° getrocknetes Salz wurden in Wasser gelöst und verbrauchten zur Ausfällung des Baryums 22·4 cm^3 H_2SO_4 vom Titer 0·010086, also 0·2258264 *g* H_2SO_4, welche 0·315696 *g* Ba entsprechen (I).

Das ausgeschiedene $BaSO_4$ betrug 0·5381 *g*, entsprechend 0·313698 *g* Ba (II).

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $Ba(C_7H_{11}O_3)_2$
	I.	II.	
Ba	32·47	32·25	32·39

Digitized by Google

Die wässerige Lösung des reinen Baryumsalzes wurde mit der zur Abscheidung der Säure nöthigen Menge Schwefelsäure versetzt, vom Bariumsulfat abfiltrirt und die wässerige Lösung der

α-Oxy-β-Propyliden-*n*-Buttersäure

mit Äther ausgeschüttelt. Nach Abdestilliren des Äthers hinterblieb eine dickliche, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche, an der Luft stehend, keine Krystalle abschied, wohl aber im Exsiccator über Chlorcalcium krystallinisch erstarrte und sich durch die Analyse als die gesuchte Säure erwies.

0·2267 *g* Substanz, welche im Exsiccator über $CaCl_2$ constant geworden und zu schneeweissen, dicht aneinander gelagerten Blättchen erstarrt war, ergab, mit Bleichromat verbrannt, 0·4841 *g* CO_2 und 0·1711 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{12}O_3$
C	58·24	58·33
H	8·39	8·33

Zur Charakterisirung als ungesättigten Körper wurde die Addition von Brom vorgenommen:

I. 0·6335 *g* Säure, im Exsiccator constant und krystallinisch geworden, wurden in Eisessig gelöst und verbrauchten 0·7105 *g* bis zur bleibenden Färbung durch überschüssiges Brom. Theoretisch hätte 0·7038 *g* Brom verbraucht werden sollen.

II. 1·31 *g* krystallisirter Säure in Eisessiglösung brauchten bis zur Bromfärbung 1·453 *g* Brom. Die Theorie fordert 1·454 *g* Brom zur Sättigung.

Die Säure krystallisirt in schneeweissen Blättchen, welche an der Luft schnell Feuchtigkeit anziehen und zu einer öligen Masse zerfliessen. Im Exsiccator über Chlorcalcium bilden sich die Krystalle wieder. Der Schmelzpunkt wurde in geschlossener Capillare bei 43° gefunden und blieb unverändert beim noch-

Digitized by Google

maligen Schmelzen der wieder erstarrten Substanz. Denselben Schmelzpunkt zeigen auch die aus Alkohol erhaltenen Säurekrystalle. In Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig ist die Säure leicht löslich, mit Wasserdämpfen nur wenig flüchtig.

Aus der reinen Säure wurde das Zinksalz durch Digeriren und späteres Erhitzen ihrer wässerigen Lösung mit Zinkcarbonat dargestellt. Es krystallisirt in kleinen, zu Büscheln vereinigten Nädelchen, welche in heissem Wasser leicht löslich sind und 2 Moleküle Krystallwasser enthalten.

0·4145 *g* Zinksalz, aus Wasser umkrystallisirt, zerrieben und zwischen Filtrirpapier trocken gepresst, erlitten bei 97° zum constanten Gewicht erhitzt, einen Verlust von 0·0369 *g*, d. i. 8·90%. Der Gehalt an Krystallwasser in $Zn(C_7H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$ berechnet sich mit 9·30%.

0·6821 *g* Substanz, bei 97° bis zum constanten Gewicht getrocknet, ergaben 0·1562 *g* ZnO (gefällt als basisches Carbonat), entsprechend 0·12534 *g* Zn.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $Zn(C_7H_{11}O_3)_2$
Zn	18·38	18·52

Aus der Eisessiglösung der bromirten Säure wurde versucht das

Dibromid der Säure

darzustellen durch Stehenlassen im Vacuum über Ätzkali. Nach 24 Stunden war fast alles Lösungsmittel verdunstet und eine ölige, etwas gelblich gefärbte Masse zurückgeblieben. Mit wenigen Tropfen Wasser versetzt, schieden sich im Vacuum über Kali alsbald feine, zu Büscheln vereinigte Nadeln in der öligen Masse aus, welche sofort abgesaugt wurden. Gleichzeitig mit der Krystallausscheidung war deutliche Entwicklung von Bromwasserstoff sichtbar und im Filtrat Bromwasserstoff nachzuweisen. Die abgesaugten Krystalle schmolzen nach Umkrystallisiren aus Alkohol zwischen 95 und 98° und enthielten 41·47% Brom, während das Dibromid der Säure 52·63% und

Digitized by Google

$C_7H_{11}O_3Br$ nur 35·87% Brom theoretisch verlangt. Schon der wenig scharfe Schmelzpunkt wies auf eine unreine Substanz, beziehungsweise auf ein Gemenge hin.

Gelegentlich eines zweiten Versuches, aus der bei der Bromirung der ungesättigten Säure erhaltenen Eisessiglösung das Dibromid zu isoliren, wurde Wasser sorgfältig vermieden. Jedoch konnten die letzten Reste des Lösungsmittels nicht gut entfernt werden, und als durch einen unglücklichen Zufall die ölige Masse feucht wurde, Bromwasserstoffentwicklung auftrat und ein dem aus dem früheren Versuch erhaltenen ähnliches Product ergab, wurde weiterhin trockenes Chloroform als Lösungsmittel verwendet, weil dieses durch Durchsaugen von trockener Luft leicht entfernt werden konnte.

5·103 *g* ungesättigte Säure wurden in beiläufig 30 cm^3 trockenem Chloroform gelöst und unter Kühlung mit Brom versetzt. Obwohl anfangs nur wenig Brom zugesetzt worden war, blieb die Flüssigkeit gleich braun gefärbt. Weiteres Brom wurde nach und nach zugesetzt, bis die theoretisch nothwendige Menge von 5·66 *g* überschritten war. Nachdem der Überschuss an Brom und das Lösungsmittel durch Durchsaugen von mit Schwefelsäure und Chlorcalcium getrockneter Luft zum grössten Theil entfernt worden war, erstarrte der Rückstand krystallinisch. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Chloroform (und theils auch aus Benzol) wurden säulenförmige Krystalle erhalten, deren Schmelzpunkt bei 124—125° liegt. Die geschmolzene Substanz erstarrte nicht mehr und war violett gefärbt.

Über das krystallographische Verhalten theilte mir Herr Ad. Stengel mit:

Krystallsystem: triclin.

Axenverhältniss: $a : b : c = 1·2923 : 1·7737 : 1.$

$$\sphericalangle bac = 77°56'$$
$$\sphericalangle abc = 86\ 46$$
$$\sphericalangle acb = 88\ 55$$

Säulenförmig ausgebildete Krystalle mit den acht Flächen der Combination ∞P und $\bar{P}\infty$.

Digitized by Google

Die wichtigsten Winkelwerthe sind:

$$\infty P : \infty' P = 108°11'$$
$$\infty P : '\bar{P}'\infty = 127\ 13$$
$$\infty' P : '\bar{P}'\infty = 114\ 35$$

Spaltbar nach $\infty P'$.

Die wiederholt aus Chloroform umkrystallisirte Substanz wurde zur Elementaranalyse und zur Brombestimmung verwendet:

I. 0·2190 *g* zerriebener und im Exsiccator über Chlorcalcium constant gebliebener Krystalle ergaben, mit Bleichromat und vorgelegter Silberspirale verbrannt, 0·2229 *g* CO_2 und 0·0792 *g* H_2O.

II. 0·2986 *g* Substanz gaben, mit Ätzkalk verbrannt, 0·3657 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_{12}O_3Br_2$
	I.	II.	
C	27·75	—	27·63
H	4·02	—	3·95
Br	—	52·39	52·63

Die erhaltenen Resultate berechtigen, den Körper als das reine Dibromid der ungesättigten Säure $C_7H_{12}O_3$ anzusprechen.

Bromlacton.

Vor einiger Zeit hat Rud. Fittig[1] gezeigt, dass aus den Dibromiden von $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren beim Kochen mit Wasser oder beim Stehenlassen in schwach alkalischer Lösung unter Austritt von Bromwasserstoff zunächst Bromlactone und aus diesen durch weitere Abspaltung von Bromwasserstoff Oxylactone und daneben γ-Ketonsäuren entstehen.

Da die vorliegende α-Oxy-β-Propyliden-*n*-Buttersäure ihrer Entstehung nach ebenfalls eine $\beta\gamma$-ungesättigte Säure ist, so

[1] Annalen der Chemie, 268, 55.

Digitized by Google

schien es mir angezeigt, diese Fittig'sche Reaction auszuführen, umsomehr, als ich, wie schon früher erwähnt, gelegentlich der Versuche das Dibromid aus der Eisessiglösung der bromirten Säure darzustellen, unter Entwicklung von Bromwasserstoff einen krystallisirten Körper erhalten hatte, dessen Gehalt an Brom sich einem Körper $C_7H_{11}O_3Br$ näherte.

Es gelang mir zwar, das gebromte Lacton darzustellen, jedoch die Reaction im Sinne Fittig's weiter durchzuführen war nicht möglich, weil Zersetzung eintrat unter Bildung von Methyläthylacroleïn.

2·10 *g* Dibromid wurde mit 50 *cm*³ Wasser übergossen und eine Lösung von 0·55 *g* Soda in 10 *cm*³ Wasser zugefügt. Nach kurzer Zeit war das Dibromid vollständig in Lösung gegangen, gleichzeitig aber begann sich die Flüssigkeit zu trüben, und Öltröpfchen schieden sich am Boden des Kölbchens ab. Eine spontane Erwärmung der Flüssigkeit war nicht wahrzunehmen, aber der intensive Geruch nach Methyläthylacroleïn war gleich beim Beginn der auftretenden Trübung ganz deutlich. Die alkalische Flüssigkeit wurde wiederholt mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit wenig Natriumcarbonat gewaschen. Nachdem der Äther zum grössten Theil aus dem Wasserbade abdestillirt worden war, begannen sich in der erkaltenden Flüssigkeit flache, tafelförmige Krystalle auszuscheiden. Die gelblich gefärbte, ölige Mutterlauge ergab keine weiteren Krystalle, verursachte auf Papier einen durchscheinenden Fleck und war dem charakteristischen Geruche nach Methyläthylacroleïn. Die Menge desselben war zu gering, als dass es auch durch den Siedepunkt hätte identificirt werden können. Die Krystalle wurden durch Abpressen zwischen Filtrirpapier von dem anhängenden Methyläthylacroleïn befreit und wiederholt theils aus Chloroform, theils aus Äther umkrystallisirt. Die aus Chloroform, wie auch die aus Äther erhaltenen Krystalle haben die gleiche Gestalt, schmelzen bei 82—83° und zeigen, nach dem Erstarren wieder geschmolzen, denselben Schmelzpunkt.

Die Ausbeute blieb weit hinter der theoretischen zurück. Aus 2·1 *g* Dibromid wurden 0·42 *g* Bromlacton, also 27% der theoretischen Ausbeute erhalten.

Digitized by Google

Die krystallographische Bestimmung ergab:
Krystallsystem: monoklin.
Axenverhältniss: $a : b : c = 0{\cdot}7938 : 0{\cdot}6788 : 1.$

$$\sphericalangle abc = 75°10'.$$

An den tafelartig, parallelschalig gebauten Krystallen treten auf vorherrschend $0P$ und ∞P, $+P$, $-P$, $P\infty$, $^2/_3P\infty$.
Die wichtigsten Winkelwerthe sind:

$$0P : +P = 125°13'$$
$$+P : \infty P = 154\ 33$$
$$+P : +'P = 103\ 14$$

Die zur Analyse verwendeten Krystalle wurden zerrieben und einige Tage im Exsiccator über Chlorcalcium belassen. Das Gewicht hatte sich nicht geändert.

I. 0·1754 *g* Substanz ergab mit Bleichromat und vorgelegter Silberspirale verbrannt, 0·2415 *g* CO_2 und 0·0810 *g* H_2O.
II. 0·0989 *g* Substanz lieferte, mit Ätzkalk verbrannt, 0·0834 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_{11}O_3Br$
	I.	II.	
C	37·55	—	37·67
H	5·13	—	4·93
Br	—	36·08	35·87

Die durch Äther erschöpfte alkalische Lösung wurde eingeengt, wobei sich etwas Harz ausschied. Nach Abfiltriren von demselben wurde das Filtrat zur Trockene gebracht und nachdem darin Bromnatrium nachgewiesen war, mit Alkohol extrahirt. Die alkoholische Lösung wurde nach Zusatz von Wasser durch Abdampfen vom Alkohol befreit und mit Essigsäure neutralisirt. In der neutralen Flüssigkeit wurde Ameisensäure nachgewiesen, jedoch in relativ geringer Menge.

Die Einwirkung von Natriumcarbonat auf das Säuredibromid könnte demnach im Sinne der Gleichung

Digitized by Google

$$2C_7H_{12}O_3Br_2 + 2Na_2CO_3 = C_7H_{11}O_3Br + C_6H_{10}O + 3NaBr + \\ + HCOONa + 2CO_2 + H_2O + O$$

erfolgt sein, wobei möglicherweise der frei gewordene Sauerstoff noch oxydirend eingewirkt hätte theils auf $C_6H_{10}O$, theils auf das ameisensaure Natrium. Ob sich aus der Säure Kohlensäure abgespalten hat, muss vorläufig dahingestellt bleiben.[1]

Reduction der Säure.

Die Versuche mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung, mit Zink in salzsaurer und in essigsaurer Lösung die gesättigte Säure zu erhalten, ergaben wiederholt ein negatives Resultat.

Auch ein Versuch, mit Zink und Ammoniak zu reduciren, ergab als Endproduct nur die ungesättigte Säure, wie die in den einzelnen Fällen ausgeführte quantitative Addition von Brom bewies.

Dagegen führte die Reduction mit Jodwasserstoffsäure zu weit. Die gesättigte Säure entstand nicht, wohl aber unter Abspaltung von Ameisensäure gleichzeitig der gesättigte Kohlenwasserstoff C_6H_{14} und das diesem entsprechende Jodid in je nach den Versuchsbedingungen vorherrschender Menge.

4·10 *g* Säure wurden mit 0·3 *g* rothem Phosphor und 25 *cm*³ Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewichte 1·96 durch 16 Stunden hindurch im Rohr auf 150—160° erhitzt. Nach dem Erkalten war obenauf eine ölige Schichte, die etwas heller als der übrige Rohrinhalt gefärbt war. Geringer Druck war beim Öffnen des Rohres wahrzunehmen und sehr deutlich ein petroleumartiger Geruch. Das obenauf schwimmende ölige Product wurde abgehoben und mit schwefeliger Säure und Wasser gewaschen. Es bildete eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche in Ätzkali unlöslich, schwerer als Wasser war und viel Jod enthielt. Die mit Chlorcalcium getrocknete Substanz wurde destillirt. Schon aus dem kochenden Wasserbad ging eine geringe Spur nach Petroleum riechend über. Die

[1] Da ich weiterhin beschäftigt bin mit dem Studium der Einwirkung von Blausäure auf Tiglinaldehyd, hoffe ich seinerzeit die hier statthabende Reaction genauer untersuchen zu können.

Digitized by Google

Hauptmenge destillirte im Vacuum bei 80—83° und 32 *mm* Druck und ergab bei der Elementaranalyse und Jodbestimmung auf das Jodid $C_6H_{13}J$ gut stimmende Werthe:

I. 0·1948 *g* Substanz ergaben, mit Bleichromat und vorgelegter Silberspirale verbrannt, 0·2417 *g* CO_2 und 0·1098 *g* H_2O.

II. 0·1167 *g* Substanz lieferten nach Carius 0·1288 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_{13}J$
	I.	II.	
C	33·83	—	33·96
H	6·22	—	6·13
J	—	59·62	59·90

Die nach Abheben der öligen Schichte im Rohr verbliebene Jodwasserstofflösung wurde mit gelbem Phosphor geschüttelt und destillirt. Die ersten Tropfen des Destillates enthielten eine ganz geringe Menge einer in Wasser unlöslichen, öligen Flüssigkeit, welche leichter als Wasser, einen sehr stark an Petroleum erinnernden Geruch zeigte und gewiss wohl der Kohlenwasserstoff C_6H_{14} war, wie aus dem Folgenden geschlossen werden kann. Dieser Körper wurde abgehoben, genügte jedoch zu keiner weiteren Untersuchung.

Das noch durch Jod gefärbte Destillat wurde wiederholt mit kleinen Stückchen gelben Phosphors geschüttelt und destillirt, bis schliesslich ein schwach saures, jedoch keine Jodwasserstoffsäure mehr enthaltendes Destillat resultirte, aus welchem das Baryumsalz dargestellt wurde. Es wurde qualitativ als ameisensaures Salz erkannt.

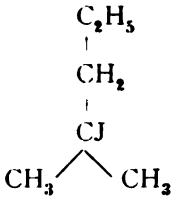
Bei einem anderen Reductionsversuch genügte es, 2 *g* Säure mit 12 cm^3 Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1·67 im Rohr 10 Stunden lang auf 150° zu erhitzen, um dasselbe Jodid zu erhalten.

Die Reaction lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_7H_{12}O_3 + 5HJ = C_6H_{13}J + HCOOH + 4J + H_2O.$$

Digitized by Google

Das Jodatom dürfte wohl an das in der ungesättigten Säure wasserstofffreie Kohlenstoffatom getreten sein, so dass für das analysirte Jodid die Formel



anzusprechen wäre.

Schon der Umstand, dass neben dem Jodid in geringer Menge ein Körper entstanden war, welcher leichter war als Wasser und ausgesprochen nach Petroleum roch, liess vermuthen, dass die Reduction theilweise bis zur Bildung von Kohlenwasserstoff gegangen war. Demnach war zu erwarten, dass beim Erhitzen auf noch höhere Temperatur der Kohlenwasserstoff selbst entstehen wird.

3·0 *g* Säure wurden mit 0·3 *g* rothem Phosphor und 25 cm^3 Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewichte 1·96 im Rohr eingeschlossen 16 Stunden lang auf 180—190° erhitzt. Nach dem Erkalten war deutlich eine obere, heller gefärbte Schichte sichtbar. Beim Öffnen des erkalteten Rohres war der Druck ziemlich bedeutend und der petroleumartige Geruch auffallend stark. Kohlensäure war in dem entweichenden Gase nicht nachzuweisen. Die obere scharf von der Jodwasserstofflösung abgegrenzte Schichte wurde abgehoben, wie vorher mit schwefeliger Säure und Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Bei der Destillation aus dem zum Kochen erhitzten Wasserbad ging der weitaus grösste Antheil unter 67° über, eine geringe Menge blieb zurück. Diese letztere enthielt viel Jod, dürfte also das früher beschriebene Jodid sein.

Nach wiederholter Destillation der Hauptmenge wurde der Siedepunkt bei 62—63° gefunden. Das Product war farblos, leichter als Wasser, unlöslich in Ätzkali, zeigte Fluorescenz und roch ganz wie Petroleum. Brom wurde nicht aufgenommen.

0·1060 *g* Substanz ergaben bei der Verbrennung 0·3257 *g* CO_2 und 0·1556 *g* H_2O.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C_6H_{14}
C.....	83·80	83·72
H.....	16·31	16·28

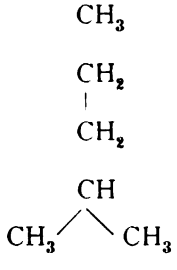
Die nach Meyer's Luftverdrängungsmethode bestimmte Dampfdichte ergab die Zahl 3·02, mithin ist das Moleculargewicht mit 87·15 gefunden, anstatt 86 für C_6H_{14}.

Der nach Abheben der oberen Schichte verbliebene Rohrinhalt wurde in derselben Weise behandelt, wie früher bei der Darstellung des Jodid angegeben wurde. Eine ganz geringe Menge Kohlenwasserstoff wurde auch noch darin nachgewiesen und Ameisensäure.

Die Reactionsgleichung wäre:

$$C_7H_{12}O_3+6HJ = C_6H_{14}+HCOOH+H_2O+6J.$$

Analyse, Dampfdichtebestimmung und die Unfähigkeit Brom zu addiren sprechen für den gesättigten Kohlenwasserstoff C_6H_{14}. Die Constitution ergibt sich aus der Entstehung desselben unter Abspaltung von Ameisensäure als ein in der α-Stellung methylirtes Pentan (4-Methyl-pentan).



Ein ebenso constituirtes Hexan wurde von Wurtz[1] aus Äthyljodid und Isobutyljodid mit Natrium dargestellt mit dem Siedepunkte von 62°.

[1] Jahresber., 1855, 574.

Digitized by Google

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIII. BAND. VII. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE

Digitized by Google

Digitized by Google

XVIII. SITZUNG VOM 5. JULI 1894.

Der Secretär legt das erschienene Doppelheft IV—V (April—Mai 1894) des 15. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Die königl. italienische Botschaft in Wien übermittelt ein Druckwerk von Prof. Roberto Campana an der k. Universität in Rom unter dem Titel: »Lepra«.

Das w. M. Herr Prof. L. Pfaundler übersendet eine Arbeit aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Graz von Prof. Dr. Ign. Klemenčič: »Über die circulare Magnetisirung von Eisendrähten«.

Herr P. C. Puschl, Stiftscapitular in Seitenstetten, übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Aktinische Wärmetheorie und chemische Äquivalenz«.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht eine im I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit von F. Wenzel, betitelt: »Synthese des Kynurins«.

Das w. M. Herr Director E. Weiss überreicht eine Abhandlung von Prof. Dr. E. Freiherr v. Haerdtl unter dem Titel: »Zur Frage der Perihelbewegung des Planeten Mercur«.

Das c. M. Herr Oberst A. v. Obermayer überreicht eine Abhandlung: »Über die Wirkung des Windes auf schwach gekrümmte Flächen«.

Digitized by Google

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Campana, R., Lepra. (Mit Illustrationen.) Genova, 1894.

Martel, E. A., Les abîmes, les eaux souterraines, les cavernes, les sources, la spélaeologie. Explorations souterraines effectuées de 1888 à 1893 en France, Belgique, Autriche et Grèce. (Mit Illustrationen.) Paris, 1894; 4°.

Digitized by Google

XIX. SITZUNG VOM 12. JULI 1894.

Der Secretär legt das erschienene Heft IV und V (April und Mai 1894) des 103. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte vor.

Herr Prof. Dr. Ign. Klemenčič in Graz dankt für die ihm zur Durchführung seiner Untersuchung über die Magnetisirung durch elektrische Oscillationen bewilligte Subvention.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang überreicht folgende zwei Arbeiten aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität zu Innsbruck:

1. »Eine Studie über unipolare Induction«, von Prof. Dr. Ernst Lecher.
2. »Experimentelle Darstellung von Magnetfeldern«, von Joh. Zuchristian.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. E. Ludwig übersendet eine Arbeit der Herren k. u. k. Oberstabsarzt Prof. Dr. F. Kratschmer und k. u. k. Regimentsarzt Dr. E. Wiener in Wien, betitelt: »Grundzüge einer neuen Bestimmungsmethode der Kohlensäure in der Luft«.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. A. Bauer übersendet eine Arbeit aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien: »Zur Kenntniss der Überwallungsharze« (II. Abhandlung), von Dr. Max Bamberger.

Das c. M. Herr Prof. Zd. H. Skraup überreicht folgende vier im chemischen Institut der k. k. Universität in Graz ausgeführte Arbeiten:

Digitized by Google

1. »Über die Constitution der Verbindungen von Chinaalkaloiden mit Äthyljodid«, von Zd. H. Skraup.
2. »Über das Verhalten von Hydrojodcinchonin zu Wasser«, von Dr. G. Pum.
3. »Mangantrichlorid und Chlorokupfersäure«, von G. Neumann.
4. »Quantitative Analyse von Schwermetallen durch Titriren mit Natriumsulfid«, von G. Neumann.

Das c. M. Prof. Franz Exner übersendet eine Arbeit, betitelt: »Elektrochemische Untersuchungen« (IV. Mittheilung).

Ferner übersendet derselbe eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn J. G. Garvanoff: »Über die innere Reibung in Ölen und deren Änderung mit der Temperatur.«

Herr Dr. Alfred Nalepa, Professor am k. k. Staatsgymnasium in Wien (IV. Bezirk), übersendet eine vorläufige Mittheilung über »Neue Gallmilben« (10. Fortsetzung).

Herr Dr. Wilhelm Kaiser, k. k. Polizei-Commissär in Floridsdorf, übersendet ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität, welches angeblich die Beschreibung einer in verhältnissmässig beschränktem Raume (bei grosser Stromstärke) untergebrachten transportablen Quellenbatterie enthält.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. G. Tschermak legt eine für die Denkschriften bestimmte Abhandlung über gewundene Bergkrystalle vor.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit von E. Bryk: »Über die Einwirkung von Jod und Kalilauge auf Harnsäure«;

ferner eine von Prof. R. Přibram aus Czernowitz eingesendete Abhandlung von G. Gregor: »Über die Einwirkung von Jodmethyl auf Resacetophenonkalium«.

Digitized by Google

Das w. M. Herr Hofrath Director A. Kerner v. Marilaun überreicht zwei weitere Berichte von Dr. Eugen v. Halácsy in Wien: III. »Beitrag zur Flora von Thessalien« und IV. »Beitrag zur Flora von Achaia und Arcadien«, welche den Schluss der botanischen Ergebnisse einer von demselben im Auftrage der kaiserl. Akademie der Wissenschaften unternommenen Forschungsreise nach Griechenland bilden.

Das w. M. Herr Prof. Friedr. Brauer überreicht den IV. Theil der in Verbindung mit Ed. Edl. v. Bergenstamm verfassten Vorarbeiten zu einer Monographie der *Muscaria Schizometopa,* welcher ein Verzeichniss der bis jetzt gezogenen Parasiten und ihrer Wirthe und eine ebensolche alphabetische Aufzählung der Wirthe und ihrer Parasiten, ferner Nachträge zu den früheren Theilen enthält.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht eine im I. chemischen Universitäts-Laboratorium von Herrn Fritz Pollak durchgeführte Untersuchung: »Studien über die synthetische Bildung von Mesoweinsäure und Traubensäure«.

Das w. M. Herr Vicepräsident Prof. E. Suess übergibt eine für die Denkschriften bestimmte Abhandlung, betitelt: »Beiträge zur Stratigraphie Centralasiens«.

Herr Dr. J. Sahulka, Docent an der k. k. technischen Hochschule in Wien, überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Neue Untersuchungen über den elektrischen Lichtbogen«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Kaiserliche Universität in Kasan, Jubiläumsschrift zur hundertjährigen Geburtstagsfeier N. Lobatschewski's. Kasan, 1894; 4°.

Wilde, H. Über den Ursprung der elementaren Körper und über einige neue Beziehungen ihrer Atomgewichte. London, 1892: 4°.

Digitized by Google

Mangantrichlorid und Chlorokupfersäuren

von

G. Neumann.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

Die vorliegende Arbeit wurde unternommen, um über einige streitige Punkte in der Mineralchemie Aufklärung zu verschaffen. Neben einigen anderen Reactionen wurde besonders die Einwirkung von Salzsäure auf Mangansuperoxyd und auf Kupferchlorid studirt. Über das Resultat der ersteren Reaction ist man bekanntlich zweierlei Meinung; so wird z. B. von Fisher[1] behauptet, es bilde sich hierbei Mangantetrachlorid, von Pikering,[2] es entstehe Mangantrichlorid. Beim Einleiten von Salzsäure in Kupferchloridlösung soll nach Engel[3] die Verbindung $HClCuCl_2$ gebildet werden, nach Sabatier[4] jedoch $(HCl)_2CuCl_2$ entstehen.

Ich habe, wie die nachstehenden Notizen ausweisen, beim Mangan die Ansicht Pickering's bestätigt gefunden; bei der Kupferverbindung kann ich mich jedoch weder der Ansicht Engel's, noch der Sabatier's anschliessen.

Einwirkung von Salzsäure auf Mangansuperoxyd.

Reine concentrirte Salzsäure wurde in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz mit Chlor- und Salzsäuregas gesättigt und pro 20 cm^3 Ausgangssäure sehr langsam unter stetem Abkühlen und Umschütteln je 1 g Mangansuperoxydhydrat ein-

---

1 Fisher, Chem. Soc. J. 1878, Trans. 409.

2 Pickering, Chem. Soc. J. 1878, Trans. 654.

3 Engel, Compt. rend. 106, 273.

4 Sabatier, Compt. rend. 106, 1724 und 107, 40.

Digitized by Google

getragen. Die entstandene dunkelbraune Flüssigkeit wurde zur Reinigung durch ein mit Kältemischung umgebenes Asbestfilter in ein ebenfalls gekühltes Gefäss gesaugt und von Neuem mit Chlor- und Salzsäuregas gesättigt.

In die so bereitete, bei allen folgenden Versuchen stets kalt gehaltenene Lösung wurden variirte Mengen von 10%iger Ammoniumchloridlösung allmälig eingetropft und das Reactionsproduct nach ein- bis zweistündigem Stehen durch ein gekühltes Asbestfilter abgesogen, dann gewaschen und die auf dem Asbest verbliebene feste violettbraune Krystallmasse direct analysirt. Zum Waschen wurde anfänglich gekühlter, absoluter Alkohol genommen; da dieser jedoch sichtlich Zersetzung verursachte, wurde später mit mit Chlor gesättigter, gekühlter, concentrirter Salzsäure gewaschen, der Filterrückstand zusammengestampft und nach dem Trockenwerden zur Entfernung von überschüssigem Chlor- und Salzsäuregas 5 Minuten lang Luft hindurchgesogen.

Die erhaltenen dunkelvioletten Krystalle waren unter dem Mikroskope an den Kanten amethystfarben durchscheinend, liessen aber keine genaue Krystallform erkennen. In Wasser lösten sie sich auf kurze Zeit mit braunvioletter Farbe und schieden rasch braune Flocken aus. Trocken erhitzt gaben sie Chlor ab. In Jodkalium-Stärkelösung gebracht, verursachten sie violette Jodamylumausscheidung. Mit Natronlauge erhitzt, entwickelten sie deutlich Ammoniak. Im Vacuum nahmen sie bald die Rosafarbe der Manganoxydulsalze an.

Die Analyse dieses Ammoniumsalzes geschah, indem ein Theil der abgesogenen Krystalle ohne vorherige Wägung in 10%-ige Jodkaliumlösung geworfen, und ein zweiter Theil mit schwefliger Säure gelöst wurde. In der Jodkaliumlösung konnte das dem freien Chlor entsprechende Jod titrimetrisch und das Mangan gravimetrisch bestimmt werden. In der schwefligsauren Lösung wurde die Quantität des Chlors, Mangans und Ammoniums in gleichen Volumen ermittelt, und zwar Chlor und Mangan gravimetrisch und Ammonium nach der Destillationsmethode titrimetrisch. Die folgende Tabelle gibt Aufschluss über die Resultate verschiedener Darstellungen des Doppelsalzes.

Digitized by Google

	Quantität bei der Darstellung von			gewaschen mit	Analyse				
					der H_2SO_3-Lösung			der KJ-Lösung	
	$Mn(OH)_4$	HCl	NH_4Cl		Mn	NH_4	Cl	Cl-frei	Mn
	g	*cm³*	*g*						
I	10	200	10	C_2H_6O	1729	1855	6338	—	—
	dividirt durch At.-Gew.....				31·54	103·06	1848		
	Verhältniss.....				**1**	**3·26**	**5·83**		
II	5	100	3·3	C_2H_6O	1510	1225	5141	—	—
	dividirt durch At.-Gew.....				27 56	68	145·34		
	Verhältniss.....				**1**	**2·47**	**5·27**		
III	10	200	8·7	HCl und C_2H_6O	1624	1260	5452	2024	3911
	dividirt durch At.-Gew.....				29·04	70	154·14	93·55	71·37
	Verhältniss.....				**1**	**2·36**	**5·20**	**0·80**	
IV	10	200	8·7	HCl	2636	2017	10589	3309	5266
	dividirt durch At.-Gew.....				48·11	112	299·37	93·53	96·1
	Verhältniss.....				**1**	**2·30**	**6·15**	**0·97**	
V	15	300	13	HCl	3285	2125		3362	5438
	dividirt durch At.-Gew.....				59·97	118		95·06	99·05
	Verhältniss.....				**1**	**1·97**		**0·96**	
VI	10	200	8·7	HCl	6645	4287	21137	3114	2016
	dividirt durch At.-Gew.....				121	283	597	88	129
	Verhältniss.....				**1**	**1·97**	**4·93**	**0·69**	

Digitized by Google

Aus diesen Analysen lässt sich annehmen, dass die Formel des Doppelsalzes $(NH_4)_2MnCl_5$ sei, also das Ammoniumdoppelchlorid des Mangantrichlorids.

In der Hoffnung, aus dieser Verbindung in ähnlicher Weise wie es Friedrich[1] beim Ammoniumchlorid-Bleitetrachlorid gelang, das freie Mangantrichlorid zu erhalten, wurden circa 6 *g* des Salzes in 50 *cm*³ gekühlte concentrirte Schwefelsäure eingetragen; dabei entwickelte sich anfangs wenig, später mehr Salzsäuregas, die Schwefelsäure nahm eine dunkelolivengrüne Farbe an und schied kein Öl ab. Ein Theil der Lösung ohne Kältemischung erwärmte sich stark und entwickelte viel Gas. Ein anderer Theil verblieb über Nacht in der Kältemischung und hatte sich bis zum Morgen in drei Schichten gesondert: oben eine klare Flüssigkeit, darunter eine feste rosa Masse und ganz unten sehr geringe Mengen einer festen schwarzen Ausscheidung, die zur genaueren Untersuchung unzureichend war. Das freie Mangantrichlorid konnte also auf diese Weise nicht isolirt werden.

Ganz analog wie bei dem eben beschriebenen Ammoniumdoppelsalz wurde auch mit Erfolg das Kaliumchlorid-Mangantrichlorid dargestellt. Bei Anwendung von 10 *g* Mangansuperoxydhydrat, 200 *cm*³ Salzsäure und 12·1 *g* Kaliumchlorid in 10%-iger Lösung wurde eine Verbindung erhalten, die in ihren Eigenschaften der oben beschriebenen zum Verwechseln gleich war und deren Analyse folgendes Resultat gab:

$$Mn : \text{freiem } Cl : Cl : K = 1 : 1 \cdot 16 : 5 \cdot 21 : 2 \cdot 36.$$

Die Formel der Verbindung ist also: K_2MnCl_5.

Versuche, aus Kaliumpermanganat mit chlorhaltiger Salzsäure mit und ohne Chlorkaliumzusatz eine constant zusammengesetzte Verbindung zu erhalten, schlugen fehl. Das Reactionsproduct war ein schwarzes, leicht zersetzliches Pulver, das in überwiegender Menge Chlorkalium enthielt.

2. Einwirkung von Salzsäure auf Kupferchlorid.

Wurde in eine in Kältemischung stehende Lösung von 18 *g* Kupferchlorid in 45 *cm*³ Wasser Chlor und Salzsäure einge-

[1] Friedrich, Sitzungsber. der k. Akad. der Wiss. in Wien, 1893.

Digitized by Google

leitet, so schied sich aus der dunkelgrünbraunen Lösung nach einigen Stunden ein rother Körper aus. Die entstandene Substanz durch ein gekühltes Asbestfilter abgesogen, blieb in Form von Krystallnadeln zurück, deren glänzend rothe Farbe in kurzer Zeit in grün umschlug.

Die grüne Auflösung der möglichst gut abgesaugten Substanz wurde sofort zur Analyse verwendet. Die Bestimmung des Kupfers geschah elektrolytisch unter Anwendung von Ammoniumoxalat, die des Chlors in gewöhnlicher Weise gravimetrisch.

Drei in obiger Weise hergestellte Proben lieferten:

1) $Cu : Cl = 1 : 5 \cdot 8$,
2) $Cu : Cl = 1 : 4 \cdot 8$,
3) $Cu : Cl = 1 : 5 \cdot 2$.

Hieraus geht hervor, dass die Verbindung die Zusammensetzung H_3CuCl_5 hat, also eine andere Formel, als ihr Engel und Sabatier geben, welche die Zusammensetzung der Verbindung als $HCuCl_3$ und H_2CuCl_4 annehmen. Sabatier vertheidigt seine Formel gegen die Engel's, indem er annimmt, jener hätte beim Präpariren der Verbindung ein Molekül Salzsäure verloren; nach den obigen Resultaten könnte ich dasselbe auch von ihm behaupten.

Anschliessend an obige Versuche wurde auch die Einwirkung von Salzsäuregas auf eine abgekühlte gesättigte Kupferchlorürlösung in Salzsäure studirt. Das Kupferchlorür wurde aus Kupferchlorid und Kupferpulver dargestellt und in einem kohlensäureerfüllten Kolben bei Gegenwart von reducirtem Kupfer aufgelöst. Es entstand dabei eine wasserhelle Flüssigkeit. Wurde dieselbe mit Hilfe eines entsprechenden Apparates in einer Kältemischung mit Salzsäure gesättigt, so schied sich eine perlgraue, in Nadeln krystallisirte Verbindung aus, welche, bei Luftabschluss abgesaugt, sofort analysirt wurde.

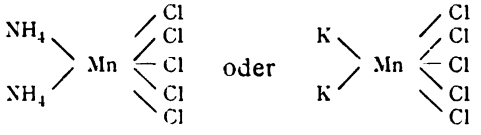
Obige Verbindung löst sich merkwürdigerweise in Wasser vollkommen farblos auf. Es ist gleichgiltig, ob viel oder wenig Wasser genommen wird. Die genannte Lösung gibt mit Natron-

Digitized by Google

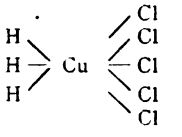
lauge einen reingelben Niederschlag, welcher allmälig grün wird; lässt man sie für sich an der Luft stehen, so nimmt sie eine blaugrüne Farbe an.

Die Analyse geschah genau so wie bei der Chlorocuprisäure und das Resultat war: $Cu : Cl = 1 : 2 \cdot 28$; also liegt eine Chlorocuprosäure vor von der Zusammensetzung $H Cu Cl_2$.

Zum Schlusse möchte ich bemerken, dass die von mir gefundenen Resultate neue Beweise für die Giltigkeit des periodischen Gesetzes, und zwar für die Siebenwerthigkeit des Mangans und die Achtwerthigkeit des Kupfers sind, wie aus folgenden Formeln hervorgeht:



und



Digitized by Google

Quantitative Analyse von Schwermetallen durch Titriren mit Natriumsulfid

von

G. Neumann.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

Bekanntlich werden die meisten Schwermetalle durch Alkalisulfide aus ihren Lösungen quantitativ ausgefällt. Diese Reaction kann benützt werden, um die genannten Elemente titrimetrisch zu bestimmen, falls man einen gemessenen Überschuss des Fällungsmittels zu den betreffenden Salzlösungen fügt und das Plus an Alkalisulfid zurücktitrirt. Da Alkalisulfide alkalisch reagiren, könnte man glauben, dass diese Bestimmung auch ohne Anwendung eines Überschusses von Alkalisulfid mit Lackmus[1] oder Phenolphtaleïn als Indicator direct, wie bei der Titrirung von Säuren, möglich sei. Dahin gehende Versuche wurden ausgeführt, jedoch ohne Erfolg, weil Alkalisulfide die Indicatorfarbstoffe zerstören. Ebenso verhält sich auch Schwefelwasserstoff.

Aus diesen Gründen wurde der oben erwähnte Überschuss von Alkalisulfid in folgender Weise bestimmt.

In einem Messkolben wurde das zu analysirende neutrale Metallsalz mit einem beträchtlichen Überschuss einer verdünnten titrirten Alkalisulfidlösung versetzt und bis zur Marke mit Wasser angefüllt. Da die entstandenen Niederschläge bisweilen wenig dicht sind und daher schwer zu Boden sinken,

[1] Lackmuslösungen können jahrelang unzersetzt aufgehoben werden, wenn dieselben nach jedesmaligem Gebrauche sterilisirt werden.

Digitized by Google

wurde in den meisten Fällen $20^0/_0$-ige Natriumchloridlösung vor dem Auffüllen bis zur Marke zur Mischung gegeben, stark geschüttelt und dadurch eine schnelle Klärung bewirkt. Alsdann war der Niederschlag schnell von der Flüssigkeit durch Abpipetiren oder Filtriren durch ein trockenes Faltenfilter zu trennen. Ein aliquoter Theil derselben mit $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäure im Überschuss gekocht, bis die Dämpfe nicht mehr mit feuchtem Bleipapier Schwefelwasserstoff nachweisen liessen und unter Anwendung von jetzt erst hinzugesetztem Indicator mit $^1/_{10}$ normaler Kalilauge zurücktitrirt, gestattet die Quantität der anfangs vorhandenen Metallmengen zu berechnen.

Ein Beispiel mit genauen Zahlenangaben mag das Gesagte des Näheren erläutern.

Zur Titerstellung des Natriumsulfids wurden $^1/_{10}$ normale Kalilauge und $^1/_{10}$ normale Schwefelsäure benutzt. $17 \cdot 1$ *cm*³ Natriumsulfidlösung mit 30 *cm*³ Schwefelsäure gekocht, bis aller Schwefelwasserstoff verschwunden war, brauchten mit Phenolphtaleïn als Indicator $11 \cdot 8$ *cm*³ Kalilauge zur Neutralisation; daraus berechnet sich das Natriumsulfid als $^{1 \cdot 05}/_{10}$ normal.

Mit dieser Lösung wurde z. B. $^1/_5$ normale Kaliumchromalaunlösung titrirt. 25 *cm*³ dieser Flüssigkeit in einem 200 *cm*³-Kolben mit 20 *cm*³ $20^0/_0$-iger Natriumchloridlösung und 50 *cm*³ obiger Natriumsulfidlösung versetzt und bis zur Marke aufgefüllt, schieden nach dem Umschütteln des Kolbeninhaltes schnell grünes Chromhydroxyd ab. 50 *cm*³ der durch ein Faltenfilter gegossenen Flüssigkeit mit 5 *cm*³ Schwefelsäure bis zum völligen Verschwinden des Schwefelwasserstoffs gekocht, wurden mit $4 \cdot 8$ *cm*³ Kalilauge zurücktitrirt.

Nach diesen Angaben berechnet, enthielt die angewendete Lösung $0 \cdot 526^0/_0$ Cr_2O_3, $^1/_5$ normale Kaliumchromalaunlösung enthält theoretisch $0 \cdot 51^0/_0$ Cr_2O_3.

Um des Ferneren zu beweisen, dass die beschriebene Methode für die meisten Schwermetalle brauchbar ist, sollen nachstehend tabellarisch eine Reihe von Beleganalysen folgen. Die Concentration der Salzlösungen hat auf das Resultat keinen Einfluss, denn die zur Analyse angewendeten Flüssigkeitsmengen wurden vor dem Natriumsulfidzusatz stets mit beliebigen Mengen Wasser verdünnt. Bei solchen Metallen,

Digitized by Google

deren Sulfide sich leicht körnig ausscheiden, wurde bisweilen der Zusatz von Natriumchlorid unterlassen. Auch wurde bei einigen Metallen, deren Salze mit Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbar sind und die, wie z. B. das Kupfer, durch Natriumsulfidzusatz colloidale Sulfide bilden, bevor die klärende Wirkung des Natriumchlorids erkannt worden war, die Sulfidausscheidung durch Säurezusatz bewirkt. Die Analyse geschah dann in der Weise, dass die Mischung von Metallsalz und Natriumsulfid in einem Masskolben mit einem gemessenen Überschusse an Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Schwefelwasserstoffreaction erhitzt, nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt und ein filtrirter, aliquoter Theil davon mit Kalilauge titrirt wurde (vergl. Kupfer- und Bleibestimmungen).

Der Gehalt der Lösungen wurde theils titrimetrisch, theils gravimetrisch controlirt, und zwar Silber und Eisen in bekannter Weise mit Natriumchlorid, respective Kaliumpermanganat titrirt, Kupfer, Kobalt und Nickel elektrolysirt, Chrom und Aluminium mit Ammoniak, Zink und Cadmium mit Natriumcarbonat gefällt, als Oxyde, und Blei und Mangan als Sulfate gewogen.

Aluminiumkaliumalaun.

$Na_2S = {}^{1\cdot04}/_{10}$ normal. Gehalt $= 0\cdot723\%\ Al_2O_3$.

Lösung	Na_2S	ergänzt zu	vom Filtrate	H_2SO_4	KOH	Al_2O_3
cm^3						%
10	50	200	50	10	8	0·742
15	100	200	50	25	16·5	0·793
20	100	250	50	10	7	0·756
25	150	250	50	10	2	0·783
30	150	250	50	15	9·9	0·739
35	200	250	50	15	3·9	0·738
40	200	500	50	15	10·7	0·703

Digitized by Google

Zinksulfat.

Na_2S = $^1/_{10}$ normal. Gehalt = 0·545% ZnO.

Lösung	Na_2S	ergänzt zu	vom Filtrate	H_2SO_4	KOH	ZnO
cm³						%
10	15	200	50	5	4·1	0·550
15	30	200	50	9	5·8	0·553
20	30	200	50	6	4·1	0·545
25	37	200	50	11	8·8	0·546
30	40	200	50	10	8·5	0·546
35	50	200	50	12	9·3	0·540
40	50	200	50	10	8·1	0·511

Silbernitrat.

Na_2S = $^1/_{10}$ normal. Gehalt = 1·156% Ag_2O.

Lösung	Na_2S	ergänzt zu	vom Filtrate	H_2SO_4	KOH	Ag_2O
cm³						%
10	15	200	50	6	4·9	1·223
15	20	200	50	6·2	5·2	1·233
20	25	200	50	7·5	6·6	1·237
25	30	200	50	9	8·1	1·221
30	35	200	50	10	9·1	1·210
35	40	200	50	11·3	10·4	1·202
40	45	200	50	12	11·3	1·222

Digitized by Google

Kaliumchromalaun.

$Na_2S = {}^{1.05}/_{10}$ normal. Gehalt $= 0{\cdot}510\%$ Cr_2O_3.

Lösung	Na_2S	ergänzt zu	vom Filtrate	H_2SO_4	KOH	Cr_2O_3
	cm^3					%
10	20	200	50	10	9·8	0·514
15	30	200	50	10	9·3	0·487
20	40	200	50	20	19·2	0·494
25	50	200	50	5	4·8	0·526
30	60	200	50	6	4·7	0·491
35	70	200	50	6	4·2	0·482
40	80	250	50	15	13·5	0·487

Kupfersulfat.

$Na_2S = {}^{1}/_{10}$ normal. Gehalt $= 0{\cdot}396\%$ CuO.

Lösung	Na_2S	H_2SO_4	ergänzt zu	vom Filtrate	KOH	CuO
	cm^3					%
10	15	30	200	50	6·5	0·396
15	20	40	200	50	9	0·422
20	25	50	200	50	11·5	0·415
25	30	60	200	50	14·3	0·428
30	35	70	200	50	16·8	0·425
35	40	80	200	50	19	0·407
40	45	90	200	50	21·9	0·411

Digitized by Google

Bleinitrat.

$Na_2S = {}^1/_{10}$ normal. Gehalt = 1·106% PbO.

Lösung	Na_2S	H_2SO_4	ergänzt zu	vom Filtrate	KOH	PbO
cm³						%
10	15	20	200	50	3·75	1·112
15	20	25	200	50	5·1	1·141
20	25	30	200	50	6·3	1·123
25	30	35	200	50	7·5	1·112
30	35	40	200	50	8·6	1·090
35	50	60	200	50	11·4	1·124
40	60	70	200	50	12·25	1·112

Nickelammoniumsulfat.

$Na_2S = {}^1/_{10}$ normal. Gehalt = 0·651% NiO.

Lösung	Na_2S	ergänzt zu	vom Filtrate	H_2SO_4	KOH	NiO
cm³						%
10	20	200	50	10	9·2	0·626
15	30	200	50	10	9·3	0·676
20	40	200	50	10	9	0·671
25	50	200	50	10	8·7	0·668
30	60	200	50	10	9·1	0·700
35	70	200	50	10	8·5	0·682
40	80	200	50	10	8·6	0·693

Digitized by Google

Kobaltsulfat.

Na_2S = $^1/_{10}$ normal. Gehalt = 0·446% CoO.

Lösung	Na_2S	ergänzt zu	vom Filtrate	H_2SO_4	KOH	CoO
cm^3						%
10	20	200	50	10	8·2	0·477
15	25	200	50	10	8·3	0·452
20	35	200	50	10	7·6	0·473
25	35	200	50	10	8·6	0·438
30	40	200	50	10	8·7	0·432
35	45	200	50	10	8·6	0·420
40	50	200	50	10	8·6	0·414

Manganammoniumsulfat.

Na_2S = $^1/_{10}$ normal. Gehalt = 0·337% Mn.

Lösung	Na_2S	ergänzt zu	vom Filtrate	H_2SO_4	KOH	Mn
cm^3						%
10	20	200	50	10	8	0·328
15	25	200	50	10	8·3	0·332
20	30	200	50	10	8·6	0·334
25	35	200	50	10	8·7	0·327
30	40	200	50	10	8·5	0·311
35	45	200	50	10	8·6	0·308
40	50	200	50	10	8·7	0·307

Digitized by Google

Ferroammoniumsulfat.

$Na_2S = {}^{1.05}/_{10}$ normal. Gehalt $= 0{\cdot}411\,\%$ FeO.

Lösung	Na_2S	ergänzt zu	vom Filtrate	H_2SO_4	KOH	FeO
		cm^3				%
10	20	200	50	15	12·5	0·395
15	30	200	50	10	6·7	0·438
20	40	250	50	10	6·25	0·418
25	50	200	50	10	4·2	0·421
30	60	200	50	10	3·3	0·434
35	70	250	50	10	3·4	0·416
40	80	500	50	10	6	0·395

Ferrichlorid.

$Na_2S = {}^{1.05}/_{10}$ normal. In Alkohol gelöst. Gehalt $= 0{\cdot}614\,\%$ Fe_2O_3.

Lösung	Na_2S	ergänzt zu	vom Filtrate	H_2SO_4	KOH	Fe_2O_3
		cm^3				%
10	25	200	50	10	9·5	0·645
15	40	200	50	10	8·7	0·653
20	50	200	50	10	8·5	0·619
25	70	200	50	10	7·5	0·676
30	80	200	50	10	7·6	0·663
35	90	200	50	25	21·9	0·624
40	100	200	50	25	22·6	0·635

Digitized by Google

Kadmiumsulfat.

Na_2S = $^1/_{10}$ normal. Gehalt — 0·650% CdO.

Lösung	Na_2S	ergänzt zu	vom Filtrate	H_2SO_4	KOH	CdO
cm³						%
20	30	200	50	15	13	0·702
25	35	200	50	10	8	0·689
30	40	200	50	10	8	0·681
35	40	200	50	10	9	0·678
40	50	200	50	10	7·75	0·654

Diese Methode ist natürlich nur dann brauchbar, wenn die zu untersuchenden Salze neutral sind. Sind sie sauer, so muss die freie Säure vor dem Titriren entfernt werden. Die meisten Chloride verlieren ihre überschüssige Salzsäure, wenn sie auf dem Dampfbade eingedampft, mit Alkohol aufgenommen und dann wieder eingetrocknet werden. Solche Versuche wurden mit einer sauren Lösung von $^2/_{10}$ Äquivalent Kupfer, entsprechend 12·638 *g*, und $^2/_{10}$ Äquivalent Zink, entsprechend 12·976 *g*, in einem Liter angestellt. Die folgende Tabelle zeigt, dass dreimaliges Eindampfen mit 97%-igem Alkohol am günstigsten ist.

Quantität der Lösung	Mit 50 *cm³* C_2H_6O 97% eingedampft	Titrirt mit $^1/_{10}$ n. Na_2S *cm³*	Auf Kupfer berechnet	
			Analyse	Wägung
40	1mal	167·2	1·0564	1·0110
40	2mal	161·6	1·0209	1·0110
40	3mal	160·6	1·0149	1·0110
40	4mal	158·8	1·0033	1·0110

Digitized by Google

Nach dem vierten Eindampfen mit Alkohol löste sich der Rückstand nicht mehr klar auf. Das Verdunsten vollzieht sich sehr schnell, falls während desselben Luft auf die Oberfläche der Flüssigkeit geblasen wird.

Sulfate werden mit Baryumchlorid und Salzsäure vorher in säurehaltige Chloride umgewandelt, am besten in einem Masskolben, dann zur Marke aufgefüllt und ein abpipettirter aliquoter Theil wie oben beschrieben behandelt. So lieferte z.B. eine angesäuerte Kupfersulfatlösung von 0·396% CuO-Gehalt 0·413 und 0·406% CuO.

Nitrate müssen zweimal mit concentrirter Salzsäure eingedampft und darauf in der mitgetheilten Weise säurefrei gemacht werden, z. B. gab eine Kobaltnitratlösung bei der Elektrolyse 0·4376 *g* Co in 100 cm^3. Diese Lösung mit Salpetersäure angesäuert und wie oben gesagt behandelt, gab pro 20 cm^3

1) 0·0842 *g* oder 0·421% Co,
2) 0·0904 *g* oder 0·452% Co.

Diese Methode ist überall da mit Vortheil anwendbar, wo es sich darum handelt, ganze Reihen von Lösungen reiner Salze zu analysiren oder bei der Untersuchung von Lösungen der Alaune und von Mischkrystallen. Sie wird daher besonders von Werth sein für den en gros arbeitenden Techniker und nicht minder dem Physiker.

Digitized by Google

Grundzüge einer neuen Bestimmungsmethode der Kohlensäure in der Luft

(vorläufige Mittheilung)

von

Oberstabsarzt Prof. Dr. **Fl. Kratschmer**
und
Regimentsarzt Dr. **E. Wiener.**

Aus dem chemischen Laboratorium des k. u. k. Militär-Sanitäts-Comité.

Die hohe Empfindlichkeit des von Luck[1] empfohlenen Phenolphthaleïn als Indicator bei der Acidimetrie und Alkalimetrie unter gewissen Bedingungen ist bekannt.

Die Gegenwart kleinster Mengen von alkalischen Erden und fixen Alkalien bei Ausschluss von Ammoniak wird durch dieses Reagens mit einem jähen Übergange von farblos zu purpurroth angezeigt.

Freie und sogenannte halbgebundene Kohlensäure wirken entfärbend.

Wir haben uns durch viele Versuche überzeugt, dass diese Reaction bei den fixen Alkalihydraten und -Carbonaten, sowie deren Gemischen genau quantitativ verläuft.

Wir haben diese Beobachtungen bis zur Darstellung einer Methode verfolgt, den Kohlensäuregehalt der Luft genau quantitativ zu bestimmen.

Es wurden Lösungen von Natriumcarbonat einerseits und von Schwefelsäure anderseits bereitet, welche pro Kubikcentimeter genau 1 *mg* Kohlensäure entsprachen.

---

[1] Fresenius, Zeitschr. für analyt. Chemie, 1887, S. 332.

Digitized by Google

Bei der Titrirung der Natriumcarbonatlösung unter Verwendung des Phenolphthaleïn als Indicator mit der zugehörigen Schwefelsäure wird bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Entfärbung genau die halbe, beim anhaltenden Kochen genau die ganze Portion der Schwefelsäure aufgebraucht.

Die Reaction erfolgt demnach auch in so verdünnten Lösungen zuerst nach der Gleichung

$$2\,CO_3Na_2 + H_2SO_4 = 2\,CO_3NaH + Na_2SO_4,$$

wobei die jetzt halb gebundene Kohlensäure entfärbend wirkt: sodann beim anhaltenden Kochen nach der Gleichung

$$2\,CO_3NaH + H_2SO_4 = 2\,CO_2 + H_2O + Na_2SO_4,$$

wobei nunmehr die Spur überschüssiger Schwefelsäure die Entfärbung herbeiführt.

Bei der Titrirung von Gemischen aus Natriumhydrat und -Carbonat von hier in Betracht kommenden Concentrationen mittelst entsprechend verdünnter Schwefelsäure besteht der gleiche Verlauf und die gleiche Empfindlichkeit der Reaction.

Jede auf gewöhnlichem Wege erzeugte Natronlauge enthält eine gewisse Menge von Natriumcarbonat. Das Mengenverhältniss beider lässt sich mittelst des Phenolphthaleïn als Indicator genauestens feststellen.

Wird eine solche Natronlauge zur Absorption von Kohlensäure verwendet, so muss die Differenz zwischen dem Verbrauche an Schwefelsäure zur Titrirung bei gewöhnlicher Temperatur vor und nach der Kohlensäureabsorption genau der Hälfte der absorbirten Kohlensäure entsprechen.

Daraus folgt, dass Lösungen von Kalium- oder Natriumhydrat von der früher angegebenen Concentration auch bei einem geringen Gehalte an bereits vorgebildetem Carbonat zur genauen Ermittlung der Kohlensäure verwendbar sein müssen, wenn die einzige Bedingung erfüllt wird, dass sie aus dem bei dem Versuche gebotenen Luftquantum die Kohlensäure vollständig aufnehmen.

Dieser Bedingung wird, wie wir uns überzeugt haben, genügt, wenn entsprechende Mengen der obigen Alkalihydratlösung in der verschlossenen Flasche, worin sich die auf den

Digitized by Google

Kohlensäuregehalt zu untersuchende Luft befindet, etwa eine halbe Stunde anhaltend herumgetrieben werden.

Behufs directer Erprobung des Verfahrens wurden in eine mit kohlensäurefreier Luft gefüllte Flasche von farblosem Glase unter den entsprechenden Cautelen 100—200 cm^3 der Alkalihydratlösung, sodann verschlossene, genau calibrirte Glasgefässchen, welche mit reiner Kohlensäure beschickt waren, eingetragen Beim Schütteln der Flasche zersplitterte das Glasröhrchen und dessen Inhalt wurde von der Alkalihydratlösung aufgenommen.

Gleiche Quantitäten der Alkalihydratlösung wurden in toto vor und nach der Absorption der Kohlensäure mit Schwefelsäure, von welcher 1 cm^3 1 mg Kohlensäure entsprach, titrirt.

Die jeweilig verwendeten Volumina der Kohlensäure sind mit Berücksichtigung der Temperatur und des Barometerstandes in Gewichtsgrössen umgerechnet.

Die Ergebnisse dieser Prüfung erscheinen befriedigend, wie einige Beispiele lehren.

Kohlensäure	
eingetragene	gefundene
16·09 *mg*	16·00 *mg*
11·17	11·05
16·18	16·08
15·60	15·43
44·47	45·40

Darnach gestaltet sich das Verfahren für die Kohlensäurebestimmung in der Luft folgendermassen:

Eine genau calibrirte Flasche aus farblosem Glase wird mit der Luft, deren Kohlensäuregehalt zu ermitteln ist, in bekannter Weise beschickt.

In diese Flasche werden 100—200 cm^3 der Alkalihydratlösung, deren Verhältniss zu einer Schwefelsäure, von welcher 1 cm^3 genau 1 mg Kohlensäure entspricht, unmittelbar vor dem Versuche festgestellt ist, eingetragen. Es ist zweckmässig, in die Flasche auch Glasperlen oder Glasscherben einzubringen; die Absorption der Kohlensäure beim Schütteln der ver-

Digitized by Google

schlossenen Flasche wird durch die grosse Vertheilung der Alkalihydratlösung mittelst der Glassplitter erheblich gefördert.

Nach etwa halbstündigem Schütteln wird die Flasche gelüftet und, nachdem einige Tropfen der Phenolphthaleïnlösung eingebracht sind, möglichst rasch mit der Schwefelsäure bis zur Entfärbung titrirt.

Betrug die Menge der bis zur Endreaction erforderlichen Schwefelsäure auf das gleiche Quantum der Alkalihydratlösung vor der Kohlensäureabsorption a, nach derselben b, so ist $(a-b) \times 2$ gleich der Menge der in der Flaschenluft enthaltenen Kohlensäure in Milligrammen.

Blochmann[1] und Ballo[2] haben die Verwendung des Phenolphthaleïn als Indicator zu einer annäherungsweisen Bestimmung der Kohlensäure in der Luft zum Gegenstande von Untersuchungen gemacht, jedoch in anderer Weise, als es hier dargestellt ist.

---

[1] Ber. der deutsch. chem. Ges., 1884, S. 1017, und Fresenius, Zeitschr. für analyt. Chem., 1884, S. 333.

[2] Ber. der deutsch. chem. Ges. 1884, S. 1097.

Digitized by Google

Über die Constitution der Verbindungen von Chinaalkaloiden mit Äthyljodid

von

Zd. H. Skraup,

c. M. k. Akad.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit F. v. Konek neue Verbindungen von Äthyljodid mit den wichtigeren Chinaalkaloiden beschrieben. In der Erwartung, dass diese durch Oxydationsprocesse derart verändert werden, dass der Pyridinring der sogenannten ersten Hälfte gesprengt wird, habe ich speciell das Cinchoninjodäthyl der Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel unterworfen. Die hierbei erhaltenen Producte sind in Folge geringer Krystallisationsfähigkeit meist nicht genauer zu bestimmen gewesen, der Verlauf der Processe macht es aber doch wahrscheinlich, dass die Erwartung, von der ich ausging, nicht zutrifft. Einmal ist es auffällig, dass bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganat die Oxydation von dem Momente an sich verlangsamt, in welcher die für die Entstehung eines dem Cinchotenin analogen Körpers nothwendige Menge von Sauerstoff verbraucht ist, das anderemal enthält das einzige krystallinische Product, das nach energischer Oxydation mit Kaliumpermanganat in erheblicherer Menge zu fassen war, ganz bestimmt Äthyl an Chinolinstickstoff gebunden.

Es wurde in folgender Weise gewonnen.

Cinchoninjodäthyl in Form des jodwasserstoffsauren Salzes, wie es bei der Einwirkung von Jodäthyl auf sogenanntes

Digitized by Google

neutrales jodwasserstoffsaures Cinchonin entsteht, wurde in Wasser gelöst und mit der zwei Molekülen entsprechenden Menge Silbernitrat entjodet, das Filtrat von Jodsilber dann anfänglich unter Zusatz von Eis, später bei gewöhnlicher Temperatur mit Kaliumpermanganat vermischt, so dass auf vier Theile des Cinchoninjodäthyls etwa acht Theile festes Permanganat kommen. Die Entfärbung der tropfenweise zugesetzten Chamäleonlösung trat etwa bis zur Hälfte sehr rasch, später sehr langsam ein; der Zusatz erfolgte derart, dass die Lösung immer nur kleine Mengen unveränderten Oxydationsmittels enthielt.

Die vom Braunstein abfiltrirte Lösung wurde nacheinander mit Bleiessig, Quecksilberchlorid und Jodcadmium ausgefällt. Die ersten zwei Niederschläge, mit Schwefelwasserstoff zerlegt, liefern nicht oder nur spärlich krystallisirende Substanzen. Hingegen liess sich der mit Jodcadmium entstandene reichliche Niederschlag durch systematisches Auskochen mit Wasser, verdünntem und starkem Weingeist auf krystallisirte Antheile verarbeiten, die systematisch umkrystallisirt zwei verschiedene Jodide lieferten, eines aber in so kleiner Menge, dass es nicht weiter untersucht werden konnte.

Das vorwiegende ist in Wasser in der Kälte sehr schwer, ziemlich leicht in der Hitze löslich, ähnlich in Alkohol, der es aber reichlicher aufnimmt. Trotzdem ist die Trennung von verunreinigenden anderen Jodiden mittelst Alkohol räthlicher.

Die aus Wasser krystallisirende Substanz bildet schöne zugespitzte Prismen von der Farbe des Chromtrioxyds, die aus Alkohol anschiessende ist mehr ins Gelbe spielend und körniger geformt. Die erste schmilzt gegen 200, die zweite bei 207—208°, beide unter Zersetzung.

Die aus Wasser krystallisirte enthält Krystallwasser, das im Vacuum sehr langsam, bei 100—110° aber ziemlich leicht entweicht, wenn die Substanz sehr fein zerrieben ist.

1. 0·2594 *g* lufttrocken verloren 0·0150 *g*.
2. 0·9669 *g* lufttrocken verloren 0·0516 *g*.
3. 0·2454 *g* Trockensubstanz gaben 0·1758 AgJ.
4. 0·2843 *g* Trockensubstanz gaben 0·4567 *g* CO_2 und 0·0965 *g* H_2O.
5. 0·2393 *g* Trockensubstanz gaben 0·3839 *g* CO_2 und 0·0774 *g* H_2O.

Digitized by Google

	Berechnet für $C_{12}H_{12}NO_2J$	Gefunden				
		1	2	3	4	5
C	43·77	—	—	—	43·81	43·75
H	3·64	—	—	—	3·77	3·59
J	38·56	—	—	38·70	—	—
1 Mol. H_2O	5·18	5·78	5·33	—	—	—

Es wurde auch noch die lufttrockene Substanz analysirt:

0·1989 *g* gaben 0·3033 CO_2 und 0·0709 H_2O.
0·2325 *g* gagen 0·1562 *g* AgJ.

	Berechnet für $C_{12}H_{12}NO_2J+H_2O$	Gefunden
C	41·49	41·58
H	3·47	3·50
J	36·59	36·29

Durch Umsetzung mit Chlorsilber und Eindampfen des jodfreien Filtrates liess sich ein aus Wasser in farblosen Prismen krystallisirendes Chlorid gewinnen, das bei 229° schmilzt.

Für sich oder mit Kalk erhitzt riecht das Jodid deutlich nach Chinolin, es war daher das Wahrscheinlichste, dass es das Additionsproduct von Jodäthyl und Cinchoninsäure ist, dem die ermittelte Formel $C_{12}H_{12}NO_2J$ zukommt.

In der That liess sich durch mehrstündiges Erhitzen von Cinchoninsäure mit Jodäthyl im geschlossenen Rohre in sehr guter Ausbeute dasselbe Jodid gewinnen, welches auch in ein Chlorid vom Schmelzpunkt 229 überging.

Die synthetische Substanz wurde überdies noch analysirt

0·2728 *g* verloren 0·0152 *g* H_2O.
0·2800 *g* gaben 0·1904 *g* AgJ.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	5·18	5·56
J	36·59	36·74

Mit dem Ergebniss, dass die additionelle Verbindung von Cinchonin und Jodäthyl, wie sie nach dem von Konek und mir beschriebenen Verfahren entsteht, bei der Oxydation in

Digitized by Google

ganz beträchtlichen Mengen (etwa 8 *g* Substanz aus 50) Jodäthylcinchoninsäure liefert, ist nun ganz ausser allem Zweifel gestellt, dass die jodwasserstoffsauren Salze der Chinaalkaloide Alkylhalogene am Chinolinring anlagern, und die unverbundenen Alkaloide bei der Einwirkung von Alkylhalogenen diese mit dem Stickstoff der »zweiten Hälfte« binden.

Damit sind die Schlüsse, die Konek und ich gezogen haben, bestätigt.

Digitized by Google

Über die Einwirkung von Jodmethyl auf Resacetophenonkalium

von

Georg Gregor.

Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium des Prof. R. Přibram in Czernowitz.

Vor Kurzem berichtete A. Wechsler[1] über das Diäthylresacetophenon, welchen Körper er bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Resacetophenonkalium in alkoholischer Lösung erhielt. Wechsler begnügte sich mit der Isolirung dieses als Hauptproduct entstandenen Körpers, weil es sich ihm um Beantwortung ganz anderer Fragen handelte und stellte fest, dass die beiden Äthylgruppen als Äthoxylgruppen in das Resacetophenon eingetreten sind.

Mir schien es wünschenswerth, zu constatiren, ob nicht bei der erwähnten Reaction auch andere Substanzen sich gebildet haben, und zwar insbesondere solche, bei welchen eine oder mehrere Äthylgruppen direct an den Kohlenstoff des Benzolringes angelagert wurden. Auf Grund der bekannten umfassenden Arbeiten von Herzig und Zeisel[2] über die Alkylirung der Phenole war die Möglichkeit zur Entstehung von derartigen Substanzen nicht ausgeschlossen.

Ich habe desshalb den von Wechsler angeführten Versuch wiederholt und hiebei insbesondere auf die Nebenproducte der Reaction Rücksicht genommen. Es gelang mir neben dem Di-

---

[1] Monatshefte für Chemie, Jahrg. 1894.

[2] Monatshefte für Chemie, Jahrg. 1888, 1889, 1890.

Digitized by Google

äthylproduct,[1] welches in Wasser und Kalilauge unlöslich ist, geringe Mengen eines in Kali löslichen Körpers zu isoliren; dieses Product erwies sich nach den vorgenommenen, im Nachstehenden angeführten Analysen unzweideutig als Monoäthylresacetophenon. Es ergibt sich mithin, dass ein Eintritt des Alkyls in den Benzolkern bei dieser Reaction überhaupt nicht stattfindet.

Bei der Reaction mit Jodmethyl ergab sich, dass auch hier nicht mehr als zwei Alkylgruppen in das Resacetophenon eingetreten waren. Im Gegentheile zu der Reaction mit Jodäthyl konnte ich jedoch die Bildung eines Dimethylresacetophenons constatiren, welches eine Methylgruppe direct an den Benzolring angelagert enthält, mithin als ein Derivat des secundär-tertiären Resorcins gelten muss; daneben waren auch die beiden Analoga des Äthylirungsprocesses nachweisbar.

Resacetophenonmonoäthyläther.

Das durch Einwirkung des Resacetophenonkaliums und Jodäthyls gewonnene Reactionsproduct wurde nach Abdestillirung des Alkohols mit Wasser und Äther behandelt. Dem ätherischen Auszuge konnte nun mittelst Kalilauge der Resacetophenonmonoäthyläther entzogen werden. In die alkalische Lösung desselben wurde Kohlensäure bis zum Eintritt neutraler Reaction eingeleitet und hierauf mit Äther extrahirt. Nach dem Abdunsten des Äthers erstarrte der Rückstand zu einer krystallinischen Masse. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol wurde die Substanz in langen, farblosen Nadeln rein erhalten. Dieselbe schmilzt bei 48° C.; die wässerige Ausschüttlung färbt sich mit Eisenchlorid rothbraun mit einem Stich ins Violette.

Die Analyse ergab:

I. 0·2473 *g* Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0·1482 *g* Wasser und 0·6025 *g* Kohlensäure.

---

[1] Der Schmelzpunkt des Diäthylproductes ist infolge eines unliebsamen Druckfehlers in der früher erwähnten Abhandlung A. Wechsler's nicht richtig angegeben. Derselbe liegt bei 70° und nicht bei 78°.

Digitized by Google

II. 0·2165 *g* Substanz gaben im Zeisel'schen Apparate 0·284 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_7O_2—OC_2H_5$
	I.	II.	
C	66·43	—	66·66
H	6·65	—	6·66
OC_2H_5	—	25·11	25·0

Einwirkung von Jodmethyl auf Resacetophenonkalium.

80 *g* reines Resacetophenon und 100 *g* Ätzkali wurden in circa 1 *l* Methylalkohol gelöst und langsam 250 *g* Jodmethyl eintropfen gelassen. Die Reaction wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade unter Anwendung eines Rückflusskühlers begünstigt. Diese Zahlen entsprechen beiläufig dem Verhältniss von 1 Moleküle Resacetophenon zu 6 Molekülen Jodmethyl und 6 Molekülen Kali.

Das Erwärmen wurde bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction fortgesetzt; dazu waren drei bis vier Stunden nothwendig. Hierauf wurden wieder 100 *g* Ätzkali in der Reactionsflüssigkeit gelöst und 250 *g* Jodmethyl in der erwähnten Art zugefügt und neuerdings bis zur neutralen Reaction gekocht. Nach möglichst vollständigem Abdestilliren des Methylalkohols wurde der Rückstand in Wasser aufgenommen. Beim Hinzufügen des Wassers schied sich an der Oberfläche eine braungefärbte Substanz ab.

Das mit Wasser versetzte Reactionsproduct wurde mit Äther extrahirt, wobei die erwähnte, auf dem Wasser schwimmende Substanz in Äther aufgenommen wurde. Der Äther wurde hierauf einigemale mit verdünnter Kalilauge gewaschen, bis sich die letztere nicht mehr färbte. Durch dieses Waschen wurden dem Äther phenolartige Körper entzogen.

Die Menge der in die alkalische Flüssigkeit übergegangenen Antheile war geringer, als jene der in Kalilauge unlöslichen.

Digitized by Google

I. Die in Kali unlöslichen Methylproducte.

Der ätherische Auszug hinterliess nach Entfernung des Äthers eine braungefärbte, aromatisch riechende Flüssigkeit, die später krystallinisch erstarrte. Diese krystallinische Masse wurde in Alkohol gelöst und mit viel Wasser versetzt. Dabei schieden sich gelbe Flocken ab, die in der wässerigen, stark milchig getrübten Flüssigkeit suspendirt blieben, während am Boden sich ein gelbbrauner, ziemlich dickflüssiger, ölartiger Körper absetzte. Nach Abtrennung dieses schweren Öles filtrirte ich die wässerige Partie, sammelte die gelbe, flockige Substanz auf einem Filter, löste nochmals in Alkohol und fällte neuerdings mit Wasser. Dieser Vorgang wurde so lange wiederholt, bis die Substanz sich in ganz weissen, seidig glänzenden Flocken abschied.

Die oben erwähnte milchige Flüssigkeit wurde mit Äther ausgeschüttelt und der Äther abdestillirt.

Nach dem Abdestilliren hinterblieb eine dunkelbraune, aromatisch riechende, ölige Flüssigkeit, welche mit dem obenerwähnten Öle vermischt wurde. Dieses Öl erstarrt bei einer Temperatur unter 0° C. grösstentheils zu einer krystallinischen Masse und liess sich nach dem Absaugen auf einer Thonplatte völlig trocken gewinnen, wobei es geruchlos wurde. Die Thonplatte nahm dabei ganz kleine Mengen bei dieser Temperatur nicht erstarrender Flüssigkeit auf, welcher eben der aromatische Geruch zukommt. Die Menge dieses Öles war leider so gering, dass ich von einer näheren Untersuchung desselben absehen musste. Die abgesaugte Substanz, aus Alkohol umkrystallirt, stellte sich in feinen Schuppen dar. Eine nach dem Austrocknen über Schwefelsäure vorgenommene Schmelzpunktbestimmung gab kein scharfes Resultat. Der Schmelzpunkt schwankte zwischen 28—50° C. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gelang es jedoch, die Substanz weiterhin zu reinigen. Die Bestimmung des Schmelzpunktes führte zu den Zahlen 29° bis 32° C.

Während die Elementaranalyse dieses Körpers ziemlich gut auf ein Dimethylresacetophenon passte, zeigte die Methoxylbestimmung nach Zeisel, dass noch immer kein einheitlicher

Digitized by Google

Körper vorlag. Bei den Analysen ergab diese Substanz folgende Zahlen:

I. 0·2572 *g* Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0·1558 *g* Wasser und 0·6247 *g* Kohlensäure.

II. 0·281 *g* Substanz lieferten bei der Methoxylbestimmung im Zeisel'schen Apparate 0·663 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_6O(OCH_3)_2$
	1	2	
C	66·25	—	66·66
H	6·72	—	6·66
OCH_3	—	31·12	34·44

Da ich von dieser Substanz nur circa 2 *g* als Rohproduct erhielt und diese Menge sich bei der wiederholten Umkrystallisation erheblich verminderte, so kann ich ein definitives Urtheil über die Natur dieses Körpers nicht fällen, immerhin glaube ich annehmen zu dürfen, dass es sich hier wesentlich um die Verbindung Resacetophenondimethyläther handelt. Die wässerige Ausschüttlung der Substanz zeigt keine Färbung mit Eisenchlorid.

Die durch Ausfällen der alkoholischen Lösung des Reactionsproductes mit Wasser gewonnene Substanz habe ich durch wiederholtes Ausfällen der alkoholischen Lösung mit Wasser gereinigt; dabei wird dieselbe in Form weisser seidenglänzender Flocken erhalten, die bei 83° C. schmelzen und sich in Alkohol, Äther, Petroläther leicht auflösen. Die wässerige Ausschüttlung derselben wird durch Eisenchlorid schwach rosa gefärbt, später geht diese Färbung in violett über.

Die Analysen lieferten folgende Daten:

I. 0·1738 *g* Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0·1041 *g* Wasser und 0·4198 *g* Kohlensäure.

II. 0·2909 *g* Substanz gaben 0·1718 *g* Wasser und 0·6999 *g* Kohlensäure.

III. 0·2277 *g* Substanz gaben 0·1376 *g* Wasser und 0·5495 *g* Kohlensäure.

Digitized by Google

In 100 Theilen

	Gefunden		
	I.	II.	III.
C.....	65·88	65·62	65·83
H.....	6·65	6·56	6·71

	Berechnet für	
	$C_8H_6O_3(CH_3)_2$	$C_9H_7O_3—CH_3$
C.....	66·66	65·06
H.....	6·66	6·02

Es liegen sämmtliche gefundenen Werthe zwischen jenen Procentgehaltzahlen, welche die Theorie für ein Di- und ein Monomethylresacetophenon fordert, es dürfte also die Substanz trotz des scharfen Schmelzpunktes ein sehr inniges Gemisch beider Körper sein.

Da durch das wiederholte Fällen der alkoholischen Lösung sich weder die Zusammensetzung, noch der Schmelzpunkt änderte, versuchte ich die weitere Trennung durch Umkrystallisiren aus anderen Lösungsmitteln; hiezu eignete sich am besten der Petroleumäther. Die Substanz löst sich in demselben beim Erhitzen ziemlich leicht auf und scheidet sich beim Erkalten in zwei verschiedenen Krystallformen ab, nämlich in farblosen Blättchen und in sternförmig angelegten, nadelförmigen, weissen Kryställchen. Die letzteren waren in viel geringerer Menge vorhanden, konnten leicht entfernt und so eine Substanz erhalten werden, die den Schmelzpunkt 80—81° C. zeigte und sich mit verdünnter Eisenchloridlösung anfänglich nicht, später rosa, endlich rothviolett färbte.

Die Analyse dieser Substanz ergab:

I. 0·2229 *g* Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0·1345 *g* Wasser und 0·5446 *g* Kohlensäure.

II. 0·2666 *g* Substanz gaben im Zeisel'schen Apparate 0·3467 *g* Jodsilber.

Digitized by Google

In 100 Theilen

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_6O_2(CH_3)(OCH_3)$
	I	II	
C	66·63	—	66·66
H	6·70	—	6·66
OCH_3	—	17·14	17·22

Durch diese Analysen ist sichergestellt, dass die Substanz ein Dimethylresacetophenon ist, in welchem eine Methylgruppe direct an den Benzolring gelagert ist, während die andere in Form von Methoxyl vorhanden ist.

Nach den Erfahrungen von Herzig und Zeisel gelegentlich ihrer Versuche über die Alkylirung des Resorcins, wobei sie bei der Interpretirung des Vorganges der Reaction zu der Annahme einer secundär-tertiären Form gelangten, konnte ich mir von vornherein von der Einwirkung mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin behufs Nachweisung des Ketoncharakters nicht viel versprechen. Wenn auch die vorliegende Substanz höchstwahrscheinlich mit Hydroxylamin reagirt und ein fassbares Product ergeben hätte, und zwar wegen der im Resacetophenon als Ketongruppe enthaltenen Acetylrestes, so würde das doch noch kein genügender Beweis für das Vorhandensein einer Ketongruppe innerhalb des Benzolringes gewesen sein.

Ich versuchte desshalb durch Oxydation zu einer Aufklärung über die Constitution zu gelangen.

Zu der in Wasser suspendirten, eben beschriebenen Substanz wurde unter öfterem Umschütteln eine alkalische Kaliumpermanganatlösung hinzugefügt. Den angewendeten Gewichtsmengen wurde das Verhältniss von 1 Mol. Substanz zu 2 Mol. Permanganat und 2 Mol. Ätzkali zu Grunde gelegt. Die violette Farbe geht alsbald in grün über und es tritt erst nach einigen Stunden Entfärbung ein. Nach dem Abfiltriren des gebildeten Braunsteins liess sich der alkalischen Lösung mittelst Äther ein grosser Theil der angewendeten unzersetzten Substanz entziehen.

Behufs Nachweisung etwa entstandener saurer Producte wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther

Digitized by Google

extrahirt. Der Ätherrückstand war aber so gering, dass von weiteren Versuchen Abstand genommen werden musste. Auch wenn ich auf 1 Mol. Substanz 4 Mol. Permanganat und 4 Mol. Kali einwirken liess, konnte ich keine nennenswerthe Ausbeute an sauren Producten erzielen.

II. Die in Kali löslichen Producte.

Die Kalilauge, mit welcher, wie schon oben erwähnt, der ätherische Auszug des Reactionsproductes gewaschen wurde, färbte sich dunkelrothbraun. Nach Abhebung der ätherischen Schichte wurde in die wässerige Lösung Kohlensäure bis zum Eintritt der neutralen Reaction eingeleitet; dabei schied sich am Boden des Gefässes ein Öl ab, welches ich abermals mit Äther extrahirte. Nach Abdestillirung des letzteren hinterblieb ein rothbrauner, flüssiger Körper, der nach vollständigem Abdunsten allmälig krystallinisch erstarrte. Beim Umkrystallisiren des letzteren aus Alkohol schieden sich Krystalle von zwei verschiedenen Formen ab. Da die Vermuthung vorlag, dass der eine von den beiden Körpern Resacetophenon sein könnte, so wurde die krystallinische Masse mit heissem Wasser wiederholt behandelt, wobei etwa vorhandenes Resacetophenon in Lösung gehen musste; der grösste Theil derselben gelangte dabei zum Schmelzen und es ging nur eine geringe Menge in Lösung.

Aus den Waschwässern schieden sich nach entsprechendem Einengen Krystalle vom Habitus des Resacetophenons ab und konnten als solches durch die charakteristische Eisenreaction und den Schmelzpunkt weiterhin identificirt werden.

Das zurückgebliebene Öl wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt; die völlig farblosen Krystalle schmelzen bei 49° C. und färben sich auf Zusatz von Eisenchloridlösung dunkelrothbraun.

Die Analyse ergab:

I. 0·2322 *g* Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0·1251 *g* Wasser und 0·5518 *g* Kohlensäure.

II. 0·2515 *g* Substanz gaben im Zeisel'schen Apparate 0·36 *g* Jodsilber.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_7O_2-OCH_3$
	I.	II.	
C	64·81	—	65·06
H	5·98	—	6·02
OCH_3	—	18·87	18·67

Mithin ist der analysirte Körper ein Resacetophenonmonoäthyläther.

Aus den vorstehenden Versuchen geht mithin hervor, dass im Gegensatze zu der Einwirkung von Jodäthyl auf Resorcinkalium, wobei Herzig und Zeisel sogar den Eintritt von vier Alkylgruppen beobachten konnten, nicht mehr als zwei Alkyle zur Reaction gelangen. Es mag diese Erscheinung darin ihre Begründung haben, dass der Eintritt der Acetylgruppe in den Benzolring hindernd auf die weitere Substitution der Wasserstoffatome durch Alkyle einwirkt.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Digitized by Google

Über das Verhalten von Hydrojodcinchonin zu Wasser

von

Dr. **G. Pum.**

(Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.)

Über die Spaltung des Trihydrojodcinchonins wurden seinerzeit von mir[1] Versuche angegeben, welche ergaben, dass dasselbe mit 10% alkoholischer Kalilauge gespalten Cinchonin und Isocinchonin, mit Silbernitrat in alkoholischer Lösung gespalten aber β-Cinchonin und Isocinchonin liefert. Lippmann und Fleissner[2] haben später die Spaltung des Trihydrojodcinchonins durch Erhitzen desselben mit der zehnfachen Menge Wasser auf 150—160° im geschlossenen Rohre ausgeführt und als Spaltungsproducte neben Cinchonin und Isocinchonin eine neue isomere Base, das Pseudocinchonin, erhalten. Es schien nun interessant zu erfahren, ob das Trihydrojodcinchonin auch bei gewöhnlichem Druck mit Wasser vollständig gespalten wird, und ob es dieselben Producte lieferte wie bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Drucke. Mehrere Vorversuche ergaben, dass das Trihydrojodcinchonin durch längeres Kochen mit ziemlich viel Wasser vollständig gespalten wird, da diese Lösung, mit Ammoniak ausgefällt, nach dem Auswaschen des Niederschlages absolut jodfreie Basen ergab. Nach mehreren weiters ausgeführten Vorversuchen, um die günstigste Menge von H_2O festzustellen, als auch um das die

[1] Monatshefte für Chemie, Juli 1892.

[2] Monatshefte für Chemie, Juni 1893.

Digitized by Google

Spaltung verzögernde Freiwerden von Jodwasserstoff zu verhindern, wurde folgendes, als für die vollständige Spaltung günstigste Verfahren eingeschlagen:

65 *g* Trihydrojodcinchonin, aus reinem, aus Bisulfat dargestelltem Cinchonin erhalten, wurde mit 2600 *g* Wasser drei Stunden auf dem Rückflusskühler gekocht. Dann wurden im Verlauf einer halben Stunde 85 cm^3 Kalilauge (1 $cm^3 = 0 \cdot 06496$ KOH) und im Verlaufe von zwei Stunden weitere 84 cm^3 der Kalilauge von oben erwähnter Concentration sehr langsam tropfenweise unter fortwährendem Kochen zufliessen gelassen und dann noch eine Stunde gekocht. Nachdem eine abfiltrirte Probe, mit NH_3 ausgefällt, einen Niederschlag ergab, welcher ausgewaschen keine Jodreaction zeigte, wurde die ganze Lösung filtrirt, mit Ammoniak vollständig ausgefällt und der Niederschlag abgesaugt und mit Wasser so lange gewaschen, bis die Jodreaction des Waschwassers verschwunden war. Auch eine Probe der gewaschenen Basen zeigte, nochmals geprüft, keine Reaction auf Jod. Die roh gewogenen Basen hatten das Gewicht von 25 *g*. Dieselben wurden direct mit verdünnter titrirter Schwefelsäure vorsichtig neutralisirt und die Lösung des neutralen Sulfats zur Krystallisation eingedampft. Die erstabgeschiedenen Krystalle zeigen eine Masse verfilzter Nadeln.

Eine Probe dieser Krystalle, mit Ammoniak ausgefällt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen, aus 50% Weingeist umkrystallisirt, lieferte Krystalle der Base, die den Schmelzpunkt 240—242° zeigten. Hierauf wurde das erstabgeschiedene Sulfat achtmal umkrystallisirt. Nach jedem Umkrystallisiren zerlegte ich einen kleinen Theil des Sulfats mit Ammoniak, krystallisirte die ausgefällte Base aus 50% Alkohol und bestimmte den Schmelzpunkt. Derselbe stieg von 240—242° bei jedem Umkrystallisiren langsam an, bis derselbe bei der aus dem achtmal umkrystallisirten Sulfat erhaltenen Base das Maximum von 250—251° erreichte.

Das nochmals umkrystallisirte Sulfat lieferte eine Base, die denselben Schmelzpunkt zeigte. Durch Eindampfen der Mutterlaugen des ersten Sulfates wurden noch zwei Krystallisationen erhalten, welche, wie oben erwähnt, fractionirt, krystal-

Digitized by Google

lisirt, weitere Mengen des reinen Sulfates lieferten, dessen Base den Schmelzpunkt 250—251° zeigte. Die Krystalle des Sulfates verändern sich im Aussehen beim Umkrystallisiren. Zuerst eine Masse verfilzter Nadeln, bilden sie später krystallinische Krusten, und achtmal umkrystallisirt einzelne dicke Krystalle. Da der Schmelzpunkt der freien Base nahe dem des Cinchonins liegt, so wurde, um die erstere mit letzterer zu identificiren, sowohl die Elementaranalyse der freien Base, als auch die Schwefelsäure- und Wasserbestimmung des neutralen Sulfates und dessen Löslichkeitsbestimmung ausgeführt.

0·262 *g* Base gaben 0·18 *g* H_2O und 0·747 CO_2.

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O$	Gefunden
C	77·55	77·74
H	7·48	7·63

0·343 *g* des neutralen Sulfats verloren bei 110° 0·0185 H_2O.
0·340 *g* des neutralen Sulfats gaben 0·108 $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2SO_4+2H_2O$	Gefunden
H_2O	4·98	5·39
SO_3	11·08	10·88

0·5 *g* des feingepulverten Sulfates wurden mit 30 *cm*³ Wasser 36 Stunden bei einer Temperatur von 20° unter häufigem Umschütteln stehen gelassen, dann durch ein trockenes Filter filtrirt. 20 *cm*³ dieser Lösung wurden eingedampft und bei 120° bis zum constanten Gewicht erhitzt.

20 *cm*³ der Sulfatlösung gaben 0·284 *g* Rückstand.

Es stimmt sowohl der Schmelzpunkt der Base, die Zusammensetzung und Löslichkeit des Sulfates mit dem vom Cinchonin fast nahezu überein. Die Bestimmung des Drehungsvermögens lieferte folgende Resultate:

0·4715 *g* Base wurde fein gepulvert in absolutem Alkohol gelöst und das Volum des letzteren auf 100 *cm*³ gebracht. Das mit Piknometer bestimmte specifische Gewicht der Lösung ergab 0·7946. Die Substanz dreht rechts und zeigt, in 200 *mm*

Digitized by Google

im Apparat von Lippich geprüft, eine Ablenkung von 2·1305°, während ich seinerzeit für reines Cinchonin 2·102° gefunden habe.

Die Mutterlauge des beschriebenen Sulfates liefert durch weiteres Eindampfen keine Krystalle, wohl aber lässt sich aus derselben durch etwas überschüssig zugesetztes Seignettesalz ein krystallinisches braunes Tartrat ausfällen, welches man durch Lösen in Wasser, Entfärben mit Thierkohle und mehrmaliges Umkrystallisiren in farblosen nadelförmigen Krystallen erhalten kann.

Die aus dem Tartrat mit Ammoniak ausgefällte, aus 50% Alkohol umkrystallisirte Base zeigt den Schmelzpunkt bei 240 bis 241°. Das sämmtliche so erhaltene Tartrat wurde mit Ammoniak zersetzt, die ausgeschiedene Base gewaschen und mit titrirter Schwefelsäure in das neutrale Sulfat verwandelt, und dasselbe unter denselben Umständen wie das ersterhaltene Sulfat achtmal umkrystallisirt.

Auch hier steigt der Schmelzpunkt constant, und die Base aus dem achtmal umkrystallisirten Sulfat schmilzt bei 251 bis 252°. Eine ausgeführte Löslichkeitsbestimmung ergab:

20 cm^3 der bei 20° gesättigten Sulfatlösung gaben 0·2835 g Rückstand.

Es erweist sich also auch die auf diese Weise gewonnene Base, als auch deren Sulfat mit dem Cinchonin identisch. Sowohl aus der Mutterlauge, aus welchem das Tartrat ausgefällt wurde, als auch die Mutterlaugen des Tartrats selbst geben noch mit Ammoniak Niederschläge, die im ersten Falle in kaltem Äther vollständig, im zweiten Falle zum grossen Theile löslich sind, und daher ganz oder zum grossen Theile aus Isocinchonin bestehen. Der ätherunlösliche Theil lieferte, mit titrirter Schwefelsäure genau neutralisirt, ein in Nadeln krystallisirendes Sulfat.

Die daraus dargestellte, aus 50% Alkohol umkrystallisirte Base zeigte den Schmelzpunkt 239—240°. Durch viermaliges Umkrystallisiren des Sulfates stieg der Schmelzpunkt der Base auf 243—244°. Wegen Substanzmangel konnte dieses Sulfat nicht weiter gereinigt werden. Es ist hiedurch ohne Zweifel festgestellt, dass beim Erhitzen von Trihydrojodcinchonin mit

Digitized by Google

viel Wasser unter gewöhnlichem Druck, wie bei der Zersetzung mit alkoholischer Kalilauge, Cinchonin und Isocinchonin als Hauptspaltungsproducte, andere Isomere aber, wenn überhaupt, so nur in untergeordneter Menge entstehen.

Nun versuchte ich auch die Spaltung des Trihydrojodcinchonins mit Wasser im geschlossenen Rohre genau nach der Angabe von Lippmann und Fleisner auszuführen. Trihydrojodcinchonin wurde mit der zehnfachen Menge Wasser im geschlossenen Rohre sechs Stunden auf 160° erhitzt. Der braun gefärbte Röhreninhalt, der auch nach längerem Stehen keinerlei Krystalle abschied, wurde mit Ammoniak vollständig ausgefällt, der Niederschlag abgesaugt und bis zum Verschwinden der Jodreaction gewaschen. Der ausgewaschene Niederschlag erwies sich ebenfalls als jodfrei. Die rohe Base wurde mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt und die Lösung zur Krystallisation eingedampft. Nachdem die Krystalle von der Mutterlauge getrennt wurden, ergab die letztere eingedampft noch eine zweite Krystallisation. Die erhaltenen Krystalle wurden acht-, respective neunmal umkrystallisirt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren hatte die aus dem Sulfat mit Ammoniak ausgefällte und einmal aus 50% Alkohol umkrystallisirte Base den Schmelzpunkt 244—245°.

Bei jedem weiteren Umkrystallisiren des Sulfates wurde der Schmelzpunkt der Base geprüft. Derselbe stieg constant von 244—245°, bis er bei der aus dem achtmal umkrystallisirten Sulfat dargestellten Base 250—251° erreichte, wo er bei weiterem Umkrystallisiren des Sulfats sich nicht weiter veränderte. Eine ausgeführte Löslichkeitsbestimmung des achtmal umkrystallisirten Sulfats ergab:

20 cm^3 der bei 20° gesättigten wässerigen Sulfatlösung gaben 0·285 g Rückstand.

Die erste Mutterlauge des neutralen Sulfates gab beim weiteren Eindampfen keine Krystalle, sondern erstarrte beim Erkalten zu einer amorphen Masse. Dieselbe, in Wasser gelöst, gab mit Seignettesalz im Überschuss eine sich ölig abscheidende Fällung, die erst nach längerem Stehen krystallinisch erstarrte. Die abgesaugte und ausgewaschene Masse, in Wasser gelöst und mit Thierkohle entfärbt, scheidet aus concentrirter

Digitized by Google

Lösung beim Erkalten immer ölige Massen ab, in weniger concentrirter Lösung findet aber die Abscheidung in Krystallen statt. Die Krystalle, nochmals in Wasser gelöst und mit Thierkohle entfärbt, liefern nach viermaligem Umkrystallisiren farblose Nadeln des Tartrates.

Die aus dem Tartrat mit Ammoniak ausgefällte und aus 50% Alkohol umkrystallisirte Base zeigte den Schmelzpunkt 241—242°. Aus dem Tartrat fällte ich durch Ammoniak die Base aus und verwandelte dieselbe nach dem Auswaschen durch vorsichtige Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure ins neutrale Sulfat. Dasselbe gab, wie früher erwähnt, nach achtmaligem Umkrystallisiren und fortwährendem Steigen des Schmelzpunktes der Base schliesslich eine solche, die bei 250 bis 251° schmolz.

Bei nochmaligem Umkrystallisiren des Sulfates stieg der Schmelzpunkt der Base nicht mehr. Die Löslichkeitsbestimmung des Sulfates lieferte folgendes Resultat:

20 cm^3 bei 20° gesättigter Sulfatlösung gaben 0·283 g Rückstand.

Sowohl die Löslichkeit dieses Sulfates, als auch der Schmelzpunkt der Base stimmt mit dem des Cinchonin ziemlich genau. Auch hier erhielt ich, wie früher bei der Abspaltung unter gewöhnlichem Druck erwähnt, aus den letzten Mutterlaugen des Sulfates und Tartrates noch mit Ammoniak harzartige Niederschläge, die Anfangs längere Zeit halbflüssig bleiben, sich aber in kaltem Äther leicht und fast vollständig lösen, also wesentlich aus Isocinchonin bestehen. Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass ich weder bei gewöhnlichem, noch höherem Druck und Temperatur die von Lippmann und Fleissner beschriebene Base, Pseudocinchonin, erhielt. Während ich nach achtmaligem Umkrystallisiren des Sulfates diese Krystalle als das schwerlöslichste Product betrachten darf, zeigten dieselben eine Löslichkeit, welche der des Cinchoninsulfates, 0·282 g in 20 cm^3 Wasser bei 20°, ziemlich nahe liegt, während Lippmann und Fleissner die Löslichkeit des Pseudocinchoninsulfates zu 0·1635 g in 20 cm^3 Wasser bei 20° angeben. Ausserdem stieg der Schmelzpunkt der Base bei jedesmaligem Umkrystallisiren des Sulfates, und zwar von 240 bis

Digitized by Google

251—252°, während nach den genannten Autoren der Schmelzpunkt des Pseudocinchonins, aus dem ersten Sulfat erhalten, bei 230—232° lag, beim fünfmaligen Umkrystallisiren des Sulfates sich aber auf 214—216° erniedrigte. Für diese beiden nicht übereinstimmenden Versuche der Spaltung des Trihydrojodcinchonins kann ich nur darin eine Erklärung finden, dass, da ich von reinem, aus Bisulfat dargestelltem, bei 252—253° schmelzenden Cinchonin ausgegangen bin, während dies die genannten Herren Verfasser in ihrer Abhandlung nicht erwähnen, vielleicht in ihrem Ausgangsproduct der Körper enthalten war, der bei den verschiedenen Operationen das Pseudocinchonin lieferte, oder dass dasselbe auch aus reinem Trihydrojodcinchonin, welches aus dem aus Bisulfat dargestellten Cinchonin erhalten wird, unter Bedingungen entsteht, welche ich, als mir unbekannt, nicht eingehalten habe.

Digitized by Google

Digitized by Google

Synthese des Kynurins

von

Franz Wenzel.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k Universität in Wien.

Durch die Untersuchungen Kretschy's[1] ist erwiesen, dass das Kynurin ein Oxychinolin ist, dessen Hydroxylgruppe im Pyridinkern eingetreten ist. Diese Thatsache erscheint gestützt durch das Ergebniss, welches Kretschy[2] bei den Oxydationsversuchen erhielt, wobei Kynursäure (Oxalylorthoamidobenzoësäure) entsteht.

Skraup, der das Kynurin unter den Oxydationsproducten des Cinchonins[3] gefunden hat und dasselbe später aus der Cinchoninsäure[4] durch Oxydation mit Chromsäure in kleinen Quantitäten erhalten hat, bestätigte die Ergebnisse der Untersuchungen Kretschy's und zieht aus dem bis dahin Bekannten den Schluss, dass das Kynurin als ein β- oder γ-Oxychinolin betrachtet werden müsse.

Wenn schon durch die Bildung des Kynurins aus Cinchoninsäure es wahrscheinlich gemacht ist, dass sich die Hydroxylgruppe in der γ-Stellung befindet, so ist doch ein directer Beweis hiefür nie erbracht worden, und ich habe deshalb versucht, diese Stellungsfrage einer endgiltigen Lösung zuzuführen.

---

[1] Monatshefte, 2, 68—84.

[2] Monatshefte, 4, 156—161.

[3] Monatshefte, 7, 518. 8. 801—803, 818—823.

[4] Monatshefte, 10, 726—731.

Digitized by Google

Eine Untersuchung in dieser Richtung hatte mit Rücksicht auf die Beobachtungen von H. Meyer,[1] Marckwald,[2] Philips,[3] Hoogewerf und van Dorp[4] grosse Aussicht auf Erfolg, da die Umwandlung der Säureäther in die Säureamide, die Überführung dieser letzteren in Amidoderivate des Pyridins, respective Chinolins ausserordentlich glatt vor sich geht. Aus diesen können aber, wie Marckwald[5] in letzter Zeit gezeigt hat, die betreffenden Oxyverbindungen gewonnen werden.

Thatsächlich verläuft, wie in den nachfolgenden Blättern berichtet werden soll, die Umwandlung der Cinchoninsäure durch die Zwischenproducte in Kynurin in ausserordentlich einfacher und in quantitativer Hinsicht in selten günstiger Weise.

Ich will nun gleich damit beginnen, die Darstellung meines Ausgangsmaterials (Cinchoninsäureäthyläther) näher zu beschreiben, obwohl van der Kolf und van Leent[6] bereits die Bereitung dieses Körpers angegeben haben, da sich durch eine kleine Modification des Verfahrens der Äther in 95% Ausbeute erhalten lässt.

H. Meyer[7] hat im hiesigen Laboratorium die Beobachtung gemacht, dass die Bildung des Picolinsäureäthers sehr glatt erfolgt, wenn das trockene Kalisalz dieser Säure mit trockenem äthylschwefelsaurem Kali bei Gegenwart von wenig Alkohol auf 160° erhitzt wird.

Die Brauchbarkeit dieser Methode hat sich auch bei der Cinchoninsäure ergeben, und zwar findet die Bildung des Äthylesters statt, wenn unter sonst gleichen Umständen bei 170 bis 180° das Gemisch des cinchonin- und äthylschwefelsauren Kalis vier Stunden im Autoclaven auf einander einwirken. Nach dieser Zeit hat die Reactionsmasse eine dunkel braunrothe Farbe angenommen. Mittelst Äther kann man die Trennung von Kaliumsulfat und unangegriffenem cinchoninsauren Salz

[1] Monatshefte, 15, 164—182.
[2] Ber., 26, 2182.
[3] Ber., 27, 839.
[4] Rec. trav. chim., 10, 144—147.
[5] Ber., 27, 1317.
[6] Rec. trav. chim., 8, 217.
[7] Monatshefte, 15, 164—182.

Digitized by Google

herbeiführen. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels hinterbleibt der Cinchoninsäureester, dem noch kleine Mengen von freier Cinchoninsäure beigemischt sind. Diese letztere kann mit Hilfe von Benzol entfernt werden. Die Benzollösung liefert nach der Behandlung mit Thierkohle und Abdunsten endlich den Äther in reiner Form. Die Ausbeute beträgt 50—60% der theoretischen.

Dieser so gewonnene Cinchoninsäureester ist, wie der directe Vergleich gezeigt hat, identisch mit dem von van der Kolf und van Leent dargestellten. Als ich nach dem Verfahren der genannten Autoren arbeitete — Einleiten von Salzsäure in das Gemisch von Cinchoninsäure und absoluten Alkohol bis zur Sättigung und Erwärmen, bis Auflösung der salzsauren Verbindung erfolgt —, habe ich erst den Salzsäure- und Alkoholüberschuss im Vacuum vollständig abdestillirt. Es hinterbleibt dabei eine dickflüssige, schwach röthlichbraun gefärbte Substanz, welche nach Zersetzung mit Natriumcarbonat und Ausschütteln mit Benzol sofort nahezu reinen Cinchoninsäureäther liefert, in einer Ausbeute von mindestens 95%. Dieser Äther erstarrt conform den Angaben von van der Kolf und van Lent bei 0° und verflüssigt sich wieder bei 13°. Bei höherer Temperatur ist er unter theilweiser Zersetzung flüchtig, lässt sich aber bei einem Drucke von 15 *mm* bei 173° völlig unzersetzt destilliren, und, wie ich gefunden habe, auch am besten hiedurch reinigen. Diese Thatsache steht im Widerspruche mit den Angaben von van der Kolf und van Leent, welche ausdrücklich hervorheben, dass der Äther selbst unter 15 *mm* Druck nicht destillirbar ist. Trotz dieser Differenz ist wohl an der Identität meines aus cinchonin- und äthylschwefelsaurem Kali dargestellten Äther einerseits, des aus Cinchoninsäure und Alkohol mittelst Salzsäure gewonnenen Productes und des Cinchoninsäureesters von van der Kolf und van Leent anderseits nicht zu zweifeln, zumal die Äthoxylbestimmungen Werthe ergaben, die mit den berechneten vollständig übereinstimmten.

Der im Vacuum destillirte Äther stellt eine farblose, stark dispergirende Flüssigkeit dar, die bei längerem Stehen eine schwach rosenrothe Farbe annimmt.

Digitized by Google

Der Äther wurde zur Darstellung des

Cinchoninsäureamid

verwendet. Diese Verbindung ist bereits von van der Kolf und van Leent[1] erhalten und beschrieben worden. Bei der Behandlung des Cinchoninsäureäthers mit wässerigem Ammoniak erhält man das Amid in einer Ausbeute von 34%. Substituirt man das wässerige Ammoniak durch alkoholisches, welches durch Sättigen von Alkohol bei —10° dargestellt wurde, so gestaltet sich die Ausbeute zu einer geradezu quantitativen.

Wenn die Einwirkung dieser alkoholischen Ammoniaklösung auf den Cinchoninsäureäther bei einer Temperatur von 140—150° im zugeschmolzenen Rohr[2] während 12—15 Stunden stattfindet, erstarrt in der Regel beim Entleeren des Rohres die ganze Masse zu einem Krystallbrei. Die Krystalle werden abgesaugt und mit Äther gewaschen. Die Laugen liefern beim Einengen noch eine zweite Krystallisation. Die endlich resultirenden dickflüssigen Mutterlaugen enthalten noch Cinchoninsäureester, der nochmals im Rohr mit Ammoniak behandelt wird und auf diese Weise eine weitere Quantität des Amides liefert.

Dasselbe lässt sich am besten durch Umkrystallisiren aus Essigäther unter Zuhilfenahme von etwas Thierkohle reinigen und wird nach dem Abdunsten des Lösungsmittels in schönen, glänzenden, farblosen Krystallnadeln erhalten, die den Schmelzpunkt 178° zeigen. (Van der Kolf und van Leent geben den Schmelzpunkt zu 181° an.)

γ-Amidochinolin.

Dasselbe wurde von Hoogewerff und van Dorp[3] entdeckt und bei Behandlung von Cinchoninsäureamid mit alkalischer Bromlösung gewonnen.

---

[1] Rec. trav. chim., 8, 217—220.

[2] Die Röhren wurden mit je 5 *g* Äther und 20 *cm*³ alkoholischen Ammoniak beschickt. (Bruch von Röhren beim Erhitzen kam fast nie vor).

[3] Rec. trav. chim., 10, 144—147.

Digitized by Google

Die Bildung dieser Verbindung erfolgt am glattesten nach folgendem Verfahren:

Je 10 *g* Cinchoninsäureamid werden mit 500 *cm*³ einer Lösung, welche 9·3 *g* Brom und 18 *g* Kali (80%) enthält, unter Umschütteln allmälig übergossen; unter Entfärbung derselben löst sich das Cinchoninsäureamid endlich vollständig auf. Sowie dies geschehen, erhitzt man am Wasserbade, wobei die Flüssigkeit wieder eine sattgelbe Farbe annimmt und eine krystallinische Substanz *(A)* abscheidet. Wenn eine Vermehrung dieser Ausscheidung nicht mehr eintritt, was nach etwa 10 Minuten der Fall ist, wird rasch filtrirt. Die filtrirte Lösung wird zur Beendigung der Reaction circa eine Stunde weiter erhitzt und hierauf durch Einstellen in Eis abgekühlt. Nun tritt eine reichliche Abscheidung des in glänzenden Nadeln krystallisirenden γ-Amidochinolins ein. Dasselbe wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und ist nahezu rein. Der letzte Rest des Amidochinolins, der in der Flüssigkeit bleibt, kann derselben durch Äther entzogen werden. Durch ein einmaliges Umkrystallisiren der getrockneten Rohausscheidung aus Benzol wird das Amidochinolin vollständig rein erhalten und schmilzt bei 154°, wie Hoogewerff und van Dorp angeben. Die Ausbeute, welche ich bei diesem Verfahren an reinem Amidochinolin erzielte, beträgt 85—90% der theoretischen.

Eine Stickstoffbestimmung, die ich mit der umkrystallisirten Substanz durchgeführt habe, ist ein Beleg für die Reinheit und Identität desselben

0·2104 *g* Substanz gaben bei 24° und 732 *mm* Druck 37·5 *cm*³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
N	19·50	19·22

Brom-γ-Amidochinolin.

Die früher mit *A* bezeichnete Ausscheidung, die ungefähr in einer Menge von 2% gewonnen wird, ist bromhältig, stellt gelblichweisse feine Krystallnadeln dar, die in Wasser nahezu unlöslich sind. Am besten kann dieses Product durch Um-

Digitized by Google

krystallisiren aus Benzol gereinigt werden. In demselben ist es bei anhaltendem Erwärmen löslich und scheidet sich beim Verdunsten des Lösungsmittels in zarten Krystallnadeln ab, die dem monoklinen System angehören dürften. Die Verbindung sublimirt theilweise schon bei 105° und lässt sich bei höherer Temperatur, anscheinend ohne Zersetzung zu erleiden, verdampfen; ihr Schmelzpunkt liegt bei 199°.

Eine Brombestimmung zeigt, dass die Verbindung als Monobrom-γ-Amidochinolin anzusprechen ist. Die Analyse der getrockneten Verbindung ergab:

0·2403 *g* Substanz lieferten 0·2013 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_9H_5NBrNH_2$	Gefunden
Br....	35·84	35·65

γ-Chlorchinolin.

Es war zu erwarten, dass durch die Einwirkung von Nitriten auf die Lösung des Amidochinolins in Säuren bei niederer Temperatur eine Diazoverbindung gebildet wird. Ich habe daher versucht, auf die gut gekühlte salzsaure Lösung des Amidochinolins die berechnete Menge von Kaliumnitrit einwirken zu lassen. Dabei beobachtete ich, dass schon bei sehr tiefer Temperatur (—5°) Stickstoffentwicklung eintritt, und dass es zur Ausscheidung eines Diazokörpers nicht kommt. Diese Beobachtung steht in voller Übereinstimmung mit den Angaben Markwald's,[1] der bei ähnlichen Versuchen aus dem Amidopyridin eine Diazoverbindung ebenfalls nicht erhalten konnte. Auch in diesen Fällen erfuhr das offenbar intermediär gebildete Diazoproduct sofort Zersetzung.

Statt des erwarteten Körpers habe ich bei der Einwirkung von Kaliumnitrit in quantitativer Ausbeute das γ-Chlorchinolin erhalten. Die Darstellung führt man am besten in folgender Weise aus:

[1] Ber., 27, 1317.

Digitized by Google

In 200 *g* concentrirte Salzsäure trägt man 10 *g* Amidochinolin ein, kühlt mit Eis und Kochsalz und gibt allmälig eine Lösung von 8 *g* Kaliumnitrit (83%) in 200 cm^3 Wasser hinzu. Schon während des Eintragens desselben entwickelt die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit reichlich Stickstoff. Sowie alles Kaliumnitrit eingetragen ist, wird rasch zum Kochen erhitzt, dabei tritt stürmische Stickstoffentwicklung ein und die Flüssigkeit färbt sich weingelb. Nach dem Abkühlen wird der Lösung Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaction zugegeben und das Ganze im Dampfstrom abdestillirt. Dabei geht ein fast farbloses, chinolinartig riechendes Öl über, welches häufig im Kühler krystallinisch erstarrt. Das Destillat wird mit Äther wiederholt ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten desselben hinterbleibt ein Öl, welches nach dem Trocknen bei 100° im Vacuum bei dem Drucke von 15 *mm* zwischen 130—131° destillirt. Dieses so gereinigte Product erstarrte nach kurzer Zeit und zeigte den Schmelzpunkt 29—30° (uncorr.). Die Verbindung ist auch bei gewöhnlichem Drucke unzersetzt flüchtig und siedet beim Barometerstande 744 *mm* bei 260—261° (corr.).

Die Verbindung, welche ich in einer Ausbeute von 95% erhalten habe, ist chlorhältig, hat einen starken, an Chinolin erinnernden Geruch und bildet nicht selten auch grosse farblose Krystalle.

Die Analyse lieferte Werthe, welche mit den für die Formel C_9H_6NCl gerechneten in völliger Übereinstimmung stehen.

I. 0·1976 *g* Substanz ergaben 0·4795 *g* Kohlensäure und 0·0714 *g* Wasser.
II. 0·1952 *g* Substanz lieferte 0·1733 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für C_9H_6NCl	Gefunden	
		I	II
C	66·05	66·17	—
H	3·67	4·01	—
Cl	21·69	—	21·95

Dieses mit Rücksicht auf seine Entstehung offenbar als γ-Chlorchinolin anzusprechende Product ist gewiss identisch mit

Digitized by Google

dem Chlorchinolin, welches Skraup[1] durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Kynurin erhalten hat, und welches mit meinem Producte nur eine kleine Schmelzpunktsdifferenz zeigt. (Skraup gibt den Schmelzpunkt des reinen Chlorchinolins zu 34° an.)

Die Identität des aus Kynurin gewonnenen Chlorchinolins mit dem aus γ-Amidochinolin dargestellten ist der erste stringente Beweis für die γ-Stellung des Hydroxyls im Kynurin.

Zur näheren Charakterisirung des γ-Chlorchinolins habe ich einige Doppelverbindungen dargestellt, zumal die Salze desselben eine ganz ausserordentliche Löslichkeit zeigen und daher nicht leicht rein zu erhalten sind.

Platindoppelverbindung. Dieselbe ist in Wasser schwierig löslich und fällt daher bei Zugabe von Platinchlorid zu einer heissen Lösung von Chlorchinolin in Salzsäure sofort heraus. Nach dem Erkalten wurde der Krystallbrei abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure gewaschen. Zur weiteren Reinigung wurde die Doppelverbindung aus verdünnter Salzsäure (2 : 1) umkrystallisirt. Sie ist in derselben nur in der Kochhitze löslich und fällt beim Erkalten in hellgelben, langen biegsamen Krystallnadeln aus, welche, wie die Bestimmung zeigte, 2 Moleküle Krystallwasser enthalten und bei 278—279° unter Zersetzung schmelzen.

Für die Analyse wurde die Substanz bei 105° getrocknet und gab Werthe, die auf die Formel $(C_9H_6NCl.HCl)_2PtCl_4$ stimmen.

I. 0·1910 *g* getrockneter Substanz hinterliessen 0·0505 *g* Platin.
II. 0·1843 *g* getrockneter Substanz gaben 0·2865 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Pt.....	26·47	26·40
Cl.....	38·51	38·44

Eine Wasserbestimmung ergab einen der Formel

$$(C_9H_6NCl.HCl)_2PtCl_4+2H_2O$$

entsprechenden Werth.

[1] Monatshefte, 10, 730.

Digitized by Google

0·2012 *g* lufttrockene Substanz verlieren bei 100° 0·0102 an Gewicht.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
H_2O	4·66	5·05

Goldverbindung. Dieselbe ist ebenfalls schwer löslich in Wasser und scheidet sich in Form kleiner, citronengelber Kryställchen ab, die monoklinen Habitus zu besitzen scheinen. Durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure ist diese Doppelverbindung leicht rein und in krystallwasserfreiem Zustande zu erhalten. Dieselbe schmilzt ohne Zersetzung zu erleiden bei 242—244° (uncorr.). Eine Goldbestimmung ergab einen mit der Formel $C_9H_6NCl.HCl + AuCl_3$ übereinstimmenden Werth.

0·1926 *g* bei 100° getrocknete Substanz liessen nach dem Glühen 0·0746 *g* Gold zurück.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Au	39·16	38·73

Die Versuche, das γ-Chlorchinolin in das zugeordnete Phenol (Kynurin) direct überzuführen, schlugen insofern fehl, als dabei das zu erwartende Product nur in untergeordneter Menge gebildet wurde; diese Erfahrung hat übrigens Skraup bei seinem Chlorchinolin ebenfalls gemacht.

Beim Erhitzen meines Chlorchinolins mit Wasser auf 130° blieb die Hauptmasse unverändert. Einen gleich ungünstigen Erfolg hatte auch die Anwendung von Natriumhydroxyd, trotzdem die Temperatur auf 150° gesteigert wurde. Überdies gehen die meisten Röhren bei dieser Einwirkung in Trümmer.

Sehr leicht dagegen und in glatter Weise lässt sich das Chlorchinolin durch die Einwirkung von Natriumäthylat in

Äthylkynurin

überführen.

Zu diesem Ende wurden Einschmelzröhren mit je 2·5 *g* Chlorchinolin beschickt, in welche vorher Natriumäthylat (6 cm^3

Digitized by Google

Alkohol und 0·4 *g* Natrium) eingegeben war. Nach dem Zuschmelzen sind dieselben während zwei Stunden auf 120° erhitzt worden. Die Umsetzung geht schon zum Theil bei gewöhnlicher Temperatur vor sich. Nach dem Erkalten der Röhren war eine massige Ausscheidung von Chlornatrium eingetreten und das Chlorchinolin vollkommen verbraucht. Der Röhreninhalt wurde vom Kochsalz filtrirt und nach der vollständigen Entfernung des Alkohols in kohlensäurehältigem Wasser gelöst und mit Äther extrahirt. Derselbe löst das Reactionsproduct ausserordentlich leicht und hinterlässt es als eine ölige, schwach gelb gefärbte Substanz, die im Vacuum bei höherer Temperatur unzersetzt flüchtig ist. Das Äthylkynurin siedet bei 30 *mm* Druck bei 186·5°. Dabei erhält man ein Destillat, welches völlig farb- und geruchlos ist, in Wasser und verdünnten Alkalien kaum, wohl aber in den gewöhnlichen Solventien leicht löslich ist. Bei gewöhnlichem Drucke destillirt, verflüchtigt sich ein Theil, der grössere Antheil aber erfährt Zersetzung. Beim Abkühlen selbst auf —20° krystallisirt das Äthylkynurin nicht, verwandelt sich aber in eine zähe, terpentinartige Masse.

Die Verbrennung der im Vacuum destillirten Substanz ergab Zahlen, aus welchen die Formel $C_9H_6NOC_2H_5$ gerechnet werden konnte.

0·1750 *g* Substanz gaben 0·4879 *g* Kohlensäure und 0·1007 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C	76·27	76·03
H	6·37	6·40

Das Äthylkynurin hat basische Eigenschaften, löst sich in verdünnten Säuren, bildet Salze und liefert mit Metallverbindungen Doppelsalze. Zur genaueren Charakterisirung habe ich auch das Platin- und Goldsalz dargestellt.

Das Platindoppelsalz ist in verdünnter Salzsäure ziemlich leicht löslich und scheidet sich daher beim Verdunsten einer mit Platinchlorid versetzten Lösung des salzsauren Äthyl-

Digitized by Google

kynurins in Form gut ausgebildeter, sehr kleiner Krystalle ab, welche prismatischen Habitus zeigen. Die aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirte Substanz zeigt einen scharfen Schmelzpunkt bei 213°; gleichzeitig tritt Zersetzung ein. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $(C_9H_6NOC_2H_5 . HCl)_2 + PtCl_4$. Die luftttrockene Substanz enthält zwei Moleküle Wasser.

Die Platinbestimmung der bei 105° getrockneten Substanz hat ergeben:

0·1718 *g* getrocknete Substanz geben 0·0444 *g* Platin.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Pt	25·77	25·80

Den Wassergehalt beweist folgende Bestimmung:

0·1822 *g* lufttrockene Substanz gibt bei 105°, 0·0104 *g* Wasser ab.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
H_2O	4·54	5·70

Goldverbindung. Dieselbe ist in heisser verdünnter Salzsäure ziemlich leicht löslich und krystallisirt erst nach einiger Zeit aus der Mischung von Goldchlorid mit der salzsauren Verbindung in schönen glänzenden Krystallnädelchen aus, welche nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 169° besitzen. Diese Doppelverbindung enthält ein Molekül Krystallwasser.

Der Goldgehalt stimmt mit dem aus der Formel $(C_9H_6NOC_2H_5 . HCl) + AuCl_3$ gerechneten überein.

0·1270 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·0482 *g* Gold.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Au	38·43	37 99

Die Wasserbestimmung ergab:

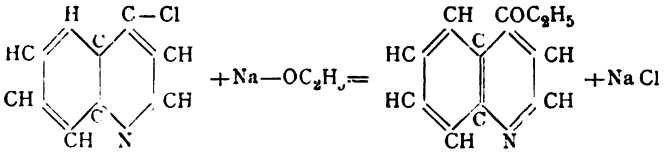
0·1307 *g* lufttrockener Substanz verlieren bei 100° 0·0037 *g* Wasser.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
H_2O	3·39	2·84

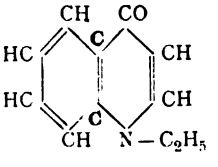
Aus dem γ-Chlorchinolin müsste durch die Einwirkung von Natriumäthylat im Sinne der Gleichung



γ-Chlorchinolin γ-Äthoxychinolin

eine als γ-Äthoxychinolin aufzufassende Verbindung entstehen.

Eine solche Verbindung müsste nach den Erfahrungen, die hierüber vorliegen, bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure unter den Verhältnissen, wie sie bei der Zeisel'schen Methode obwalten, leicht Jodmethyl abspalten und Kynurin liefern. Zu meinem Erstaunen ergab eine nach dieser Methode vorgenommene Äthoxylbestimmung ein negatives Resultat. Dieses könnte erklärt werden durch die Annahme, dass das bei der Einwirkung von Jodwasserstoff abgespaltete Jodäthyl sich direct am Stickstoff anlagert und demnach als solches nicht gewonnen werden kann. Oder aber, und dies erscheint mir als wahrscheinlicher, dass das durch die Einwirkung von Natriumäthylat auf Chlorchinolin entstandene Product nicht der wahre Äther des Kynurin, sondern der nach Formel



constituirte Pseudoäther ist. Die durch die Einwirkung von Natriumäthylat entstehende Verbindung müsste also spontan in den Pseudoäther umgewandelt worden sein, nachdem der Eintritt der Äthoxylgruppe an die Stelle des Chlors in den Chinolinrest offenbar zuerst erfolgt. Wie später gezeigt werden

Digitized by Google

soll, ist eine solche Umlagerung in hohem Grade wahrscheinlich, da aus dem Kynurin nach den Methoden, nach welchen man sonst die Pseudoäther gewinnt, Substanzen entstehen, die mit der aus Chlorchinolin erhaltenen identisch sind.

γ-Oxychinolin (Kynurin).

Die γ-Stellung der Hydroxylgruppe im Kynurin konnte endlich dadurch festgestellt werden, dass mein Äthylkynurin, welches in letzter Linie aus der Cinchoninsäure (γ-Chinolincarbonsäure) gewonnen wurde, bei der Behandlung mit concentrirter Salzsäure im Rohr die theoretische Menge von Kynurin lieferte.

Die Überführung gelingt dadurch, dass je 2 *g* γ-Äthylkynurin mit 15—20 cm^3 concentrirter Salzsäure in ein Rohr eingeschlossen und während zwei Stunden auf 190° erhitzt werden. Nach dieser Zeit findet sich in den Röhren eine Ausscheidung von glänzenden Kryställchen vor, die nichts anderes als salzsaures Kynurin sind. Beim Öffnen der Röhren entweicht selbstverständlich eine beträchtliche Menge Chloräthyl. Der Röhreninhalt wurde zunächst abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Natriumcarbonat in der Hitze genau neutralisirt und zur Trockne gedampft. Die fein zerriebene trockene Salzmasse wurde nun mit reinem Aceton extrahirt. Aceton löst Kynurin sehr leicht auf. Die von dem Kochsalz abfiltrirte Acetonlösung liefert nach dem Abdunsten desselben weisse Krystallkrusten von fast reinem Kynurin. Dasselbe wird am zweckmässigsten aus Wasser unter Anwendung von Thierkohle oder noch besser aus Aceton nach dem Entfärben umkrystallisirt. Beim langsamen Verdunsten scheidet sich das Kynurin in prächtig glänzenden, gut ausgebildeten, farblosen, durchsichtigen Krystallen aus, die sich bei der krystallographischen Untersuchung, welche Herr Hofrath v. Lang vorzunehmen so freundlich war, als identisch mit Kynurin erwiesen. Er theilt mir hierüber Folgendes mit:

»Die untersuchten Krystalle waren dünne Prismen, gebildet von den Flächen 110 und 100, und geschlossen durch die Fläche 001. Zur Identificirung wurden folgende Winkel beobachtet:

Digitized by Google

	Gerechnet
$100.00\bar{1} = 97° 22'$	$97° 34'$
$110.001 = 85\ 16$	$84\ 50$
$110.100 = 47\ 15$	$46\ 54$

Die gerechneten Werthe sind abgeleitet aus der Messung des Kynurins aus Kynurensäure.«

War schon durch die krystallographische Untersuchung die Identität meiner Substanz mit dem Kynurin festgestellt, so wird sie noch durch den Schmelzpunkt erhärtet, den ich in Übereinstimmung mit den Angaben von Kretschy und Skraup zu 200—201° gefunden habe. Einen weiteren Beleg endlich liefert noch die Analyse, welche, mit der im Vacuum getrockneten Substanz ausgeführt, Werthe ergab, die mit den für das Oxychinolin gerechneten vollkommen in Einklang stehen.

I. 0·2118 *g* der im Vacuum getrockneten Substanz lieferten 0·5791 *g* Kohlensäure und 0·0979 *g* Wasser.

II. 0·2322 *g* im Vacuum getrocknete Substanz gab bei 21° und 750 *mm* Druck 20 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C	74·45	74·56
H	4·84	5·14
N	9·69	9·66

Das negative Resultat der Äthoxylbestimmung hat mich veranlasst, die Ansicht auszusprechen, dass die aus dem γ-Chlorchinolin durch Einwirkung von Natriumäthylat entstehende Substanz nicht der erwartete normale, sondern der Pseudoäther der Kynurin sei. Demzufolge muss eine spontane Umlagerung des offenbar primär gebildeten wahren Äthers stattgefunden haben. Um hiefür Anhaltspunkte zu gewinnen, habe ich versucht die Äther des Kynurins nach anderen Methoden darzustellen.

Bekanntlich entstehen in der Pyridin-, respective Chinolinreihe die Pseudoäther aus den Oxyproducten durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd und Jodäthyl.

Als ich mein synthetisch gewonnenes Kynurin mit der berechneten Menge Kali und Jodäthyl in alkoholischer Lösung

Digitized by Google

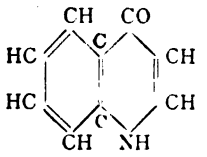
am Rückflusskühler erhitzte, stellte sich schon nach kurzer Zeit Abscheidung von Jodkalium ein. Nachdem die Flüssigkeit neutral geworden war, habe ich in der bekannten Weise (Verjagen des Alkohol und Extrahiren mit Äther) den Pseudoäther erhalten. Derselbe erwies sich als identisch mit dem früher beschriebenen Äthylkynurin. Die Identität wurde durch den Siedepunkt und durch das Golddoppelsalz, welches den Schmelzpunkt 168° zeigte, festgestellt.

Die wahren Äther dieser Körpergruppe entstehen nach den Erfahrungen, die hierüber vorliegen, durch Einwirkung der Alkyljodide auf die Silbersalze der Oxyproducte.

Die Silberverbindung des Kynurin wurde durch Auflösen desselben in Alkohol, Zugabe der berechneten Menge einer titrirten Ammoniaklösung und Fällen mit der entsprechenden Menge Silbernitrat gewonnen. Das Kynurinsilber, welches in Wasser nicht unerheblich löslich ist, fällt dabei nur zum allerkleinsten Theile heraus. Bei weitem die grössere Menge wurde erst durch Abdunsten der Flüssigkeit über Schwefelsäure im Vacuum abgeschieden. Das Kynurinsilber, welches nebenbei erwähnt, nicht sehr beständig ist, liefert, nach dem Trocknen mit Äther vermischt und nach Zugabe der berechneten Menge Jodäthyl im Rohr mehrere Stunden auf 100° erhitzt, eine Äthylverbindung. Dieselbe ist nach entsprechender Reinigung (Destillation im Vacuum) eine farblose Flüssigkeit, welche schon nach dem äusseren Verhalten grosse Ähnlichkeit mit dem aus Chlorchinolin dargestellten Producte zeigte. Die Identität dieser beiden Verbindungen ergab sich wieder durch den Vergleich der Golddoppelsalze, die beide den gleichen Schmelzpunkt 169° zeigten.

Da auch durch die eben beschriebene Reaction der normale Äther nicht, sondern wieder der Äther erhalten wurde, der mit Jodwasserstoff kein Jodäthyl abspaltet, so darf man annehmen, dass hier wirklich der Pseudoäther vorliegt. Da nach den gewöhnlichen Verfahrungsweisen der normale Äther des Kynurin überhaupt nicht zu gewinnen ist, so scheint die Annahme, dass das Kynurin bei den beschriebenen Reactionen in der tautomeren Form

Digitized by Google



reagirt, gerechtfertigt, zumal eine Umlagerung des Kynurinäthers in den Pseudoäther nicht etwa bei der Destillation erfolgt, da auch der undestillirte aus dem Silbersalz des Kynurin dargestellte Äther das gleiche Goldsalz liefert.

Für das Auftreten des Kynurin in der tautomeren Form scheinen die Untersuchungen von A. Reissert,[1] »Über Condensationsproducte der β-Amidosäuren«, einen Anhaltspunkt zu geben. Reissert beschreibt als Ketodihydrochinolin, eine aus Anilidobernsteinsäure gewonnene Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 235° liegt, die er indess nicht ganz zu reinigen vermochte. Dieses Ketodihydrochinolin liefert, wie er in einer zweiten Arbeit zeigte, ein Hydrazon, wodurch die Anwesenheit einer Carbonylgruppe in dieser Substanz festgestellt erscheint. Die von Reissert beschriebene Substanz dürfte aller Wahrscheinlichkeit nach identisch mit Kynurin sein, und damit erscheint die früher aufgestellte Ansicht wesentlich gestützt.

Ich behalte mir vor, über diese Verhältnisse durch eine weitere Untersuchung volle Klarheit zu schaffen.

Endlich erlaube ich mir noch, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Hugo Weidel, welcher mich bei der Ausführung dieser Arbeit in liebenswürdigster Weise unterstützte, meinen herzlichsten Dank zu sagen.

[1] Ber., 20. 3109, 21. 1362.

Digitized by Google

Studien über die synthetische Bildung von Mesoweinsäure und Traubensäure

von

Fritz Pollak.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Im Jahre 1864 hat A. Schöyen[1] auf synthetischem Wege eine Verbindung dargestellt, welche er Glycoweinsäure nannte. Diese Säure krystallisirte selbst nicht; die Untersuchung einer Anzahl ihrer Salze führte jedoch zu der Vermuthung, dass eine Isomere der Weinsäure vorliege. Sie wurde durch Einwirkung von Blausäure auf wässerige Glyoxallösung und Verseifung des wahrscheinlich entstandenen Cyanhydrins, das Schöyen nicht zu isoliren vermochte, mit Kali erhalten. Bald darauf hat Strecker[2] auf einem ähnlichen Wege (Verseifen des hypothetischen Cyanhydrins des Glyoxals mit Salzsäure) eine Substanz erhalten, die er als Traubensäure erkannte und welche, wie er selbst sagt, durchaus verschieden von der Säure Schöyen's ist.

Ich habe eine neue Untersuchung dieses Gegenstandes in Angriff genommen, um die widersprechenden Angaben einer Controle zu unterziehen. Anderseits schien es mir wahrscheinlich, dass das Additionsproduct des Glyoxals mit Cyanwasserstoffsäure unter geänderten Versuchsbedingungen doch darstellbar sei. Solche Dicyanhydrine, die aller Voraussicht nach sehr umlagerungsfähig sein mussten, wurden bisher überhaupt

[1] Ann. d. Chem. u. Pharm., 132, 168.

[2] Zeitschr. f. Chem., 1868, 216.

Digitized by Google

nicht erhalten, und deshalb schien eine darauf hinzielende Untersuchung nicht ohne Interesse zu sein.

Wie ich gleich vorausschicken will, ist es mir gelungen, das erwartete Glyoxaldicyanhydrin zu isoliren, welches ich, mit Rücksicht auf seine zu erwähnende Umsetzung, von nun an als Mesoweinsäurenitril (Butan, 1. 4. Nitril, 2. 3. Diol) benennen will. Weiters war ich auch in der Lage, die widersprechenden Angaben aufzuklären.

Im Nachfolgenden soll der Gang meiner Untersuchung im Einzelnen geschildert werden.

Das Glyoxal, welches ich zu meiner Arbeit verwendete, habe ich nach der von Forcraud[1] angegebenen Methode erhalten und gereinigt, wobei ich nur einige geringfügige Abänderungen traf, um die Ausbeute zu erhöhen und ein möglichst ungefärbtes Product zu erhalten. Zu diesem Zwecke kühlt man die Cylinder, in welchen Paraldehyd, Wasser und Salpetersäure über einander geschichtet wurden, von aussen mit Eiswasser. Die Reaction verlauft dadurch etwas langsamer, was von Vortheil für die Ausbeute an Glyoxal zu sein scheint. Sowie das Gemisch homogen geworden ist, was nach mehreren Tagen der Fall ist, befreit man es von den flüchtigen Producten der Oxydation durch Abdestilliren im Vacuum. Dadurch verhindert man eine stärkere Färbung des Rückstandes, welche beim Abdampfen auf dem Wasserbade bei grösseren Mengen unvermeidlich ist. Der zähe Rückstand war nur schwach gelblich gefärbt und wurde weiterhin, wie Forcraud angibt, behandelt (Fällung mit Kalk, Fällung mit basisch essigsaurem Blei). Zum Schlusse wurden die überschüssige Essigsäure und das Wasser ebenfalls durch Destillation im Vacuum entfernt. So erhält man endlich das Glyoxal in 23—24procentiger Ausbeute (Forcraud gibt dieselbe zu 18% an) als hellgelbe, in der Wärme zähflüssige Masse, welche in der Kälte ganz hart wird und in diesem Zustande nur schwer in absoluten Alkohol geht. Für meine Versuche habe ich dieselbe in einer grossen Quantität Alkohol aufgenommen und habe diese Lösung so weit concentrirt, dass 1 *l* derselben 250 *g* Glyoxal enthielt.

[1] Bull. de la soc. chim., 41, 24.

Digitized by Google

Einwirkung von Cyanwasserstoff auf Glyoxal.

Schöyen und Strecker haben die Einwirkung von Glyoxal auf Blausäure in wässeriger Lösung vorgenommen, und dies mag wohl auch der Grund sein, dass es Ersterem trotz wiederholter Versuche nicht gelang, das Cyanhydrin herzustellen. Die Lösung färbt sich vielmehr, wie er selbst angibt, rasch braun und zersetzt sich gänzlich unter Abscheidung humusartiger Substanzen. Nimmt man jedoch die Einwirkung in alkoholischer Lösung vor, so tritt Dunkelfärbung der Lösung nur dann ein, wenn man sie einer zu hohen Temperatur aussetzt.

Nach mehrfachen vergeblichen Versuchen hat sich das folgende Verfahren als sehr brauchbar erwiesen: In eine verschliessbare Flasche wurden 120 cm^3 der alkoholischen Glyoxallösung von der angegebenen Concentration eingebracht und mit alkoholischer Blausäure versetzt, so zwar, dass die Blausäuremenge in etwa 5procentigem Überschusse in Anwendung gebracht wurde. Die theoretisch erforderliche Menge ergibt sich aus der Gleichung:

$$C_2H_2O_2 + 2HCN = C_4H_4N_2O_2.$$

Die Blausäure, die ich verwendet habe, wurde durch Einleiten von gasförmigem Cyanwasserstoff in absoluten Alkohol dargestellt und hatte bei den verschiedenen Versuchen einen Gehalt von 0·25—0·45 g Cyanwasserstoff im Cubikcentimeter.

Bei gewöhnlicher Temperatur findet eine Einwirkung nur in untergeordneter Weise statt, und die Flüssigkeit behält ihre hellgelbe Farbe bei. Nach dem Verjagen des Alkohols blieb unverändertes Glyoxal zurück, und es konnte die Bildung eines krystallisirenden Körpers nur in Spuren nachgewiesen werden. Rascher und vollständiger erfolgt hingegen die Einwirkung bei etwas erhöhter Temperatur, wenn die verschlossene Flasche während einer Stunde auf 80—90° im Wasserbade erhitzt wurde.[1] Die Lösung ist nach dieser Zeit dunkel honiggelb geworden und hinterlässt nach dem Abdestilliren des Alkohols

[1] Ich überzeugte mich durch Bestimmung der unverbraucht gebliebenen CNH-Mengen von dem Verlaufe des unter verschiedenen Bedingungen stattgehabten Processes.

Digitized by Google

im Vacuum eine braungelbe, dickflüssige Masse, welche gewöhnlich erst nach mehrstündigem Stehen Krystalle abzuscheiden beginnt. Schliesslich erstarrt sie ganz zu einem krystallinischen Brei. Wird aber das Erhitzen durch zu lange Zeit oder auf zu hohe Temperatur vorgenommen, dann findet eine Steigerung der Ausbeute nicht statt, wohl aber sind in der Flasche braune harzartige Ausscheidungen zu bemerken. Ebenso nachtheilig ist die Verwendung zu grosser Quantitäten Blausäure. Steigt der Überschuss über 10%, so findet dieselbe Erscheinung statt.

Nachdem das Reactionsproduct erstarrt ist, wird dasselbe in einer grossen Menge absoluten Äthers (möglichst alkoholfrei) aufgenommen, wodurch eine braungelbe, harzige Masse (*A*) gefällt wird, während der Äther den grössten Theil mit weingelber Farbe auflöst. Die Lösung trocknet man vortheilhaft durch Schütteln mit festem Chlorcalcium und fügt gleichzeitig kohlensauren Kalk zu, um geringe Mengen freier Säuren abzustumpfen; dabei findet auch Klärung der Lösung statt, welche anfangs von suspendirten Partikeln der Substanz *A* getrübt war. Ist die Lösung völlig neutral geworden, so filtrirt man, destillirt einen Theil des Äthers bei möglichst niedriger Temperatur ab und verdunstet den Rest langsam in flachen Schalen über Öl im Vacuum. Sowie die Lösung syrupöse Consistenz angenommen hat, beginnt die Ausscheidung von ziemlich grossen Krystallen, die sich auf dem Boden der Schale zu einem festen Kuchen vereinigen und nach mehrtägigem Stehen das Ganze breiig erstarren machen. Diese krystallinische Ausscheidung (*B*) wird an trockener Luft durch Absaugen von der zähen Mutterlauge (*C*) befreit, und kann durch Aufgiessen von absolutem Äther vollständig entfernt werden.

Untersuchung von B.

B stellt nunmehr ein schwach braun gefärbtes Product dar, welches in Wasser sehr leicht löslich ist. Die Lösung ist ziemlich zersetzlich, da sie nach kurzer Zeit Blausäure entwickelt. Desswegen habe ich vorgezogen, die Krystalle in Äther zu lösen. Dabei wird noch eine geringe Quantität des Productes *A* abgeschieden, die Lösung lässt sich aber nunmehr

Digitized by Google

durch Schütteln mit Thierkohle (bei gewöhnlicher Temperatur) leicht entfärben und liefert ein farbloses Filtrat, aus welchem sich durch Abdunsten im Vacuum prachtvolle, glänzende, farblose Krystalle gewinnen lassen. Ich erhielt diese Verbindung in wechselnder Ausbeute. Dieselbe hängt ab von Zufälligkeiten, deren Ursache sich nicht ermitteln liess, und schwankt zwischen 5% und 20% der berechneten Menge. Unter Anderem erhielt ich aus 200 *g* Glyoxal 54 *g* reines Mesoweinsäurenitril.

Das Mesoweinsäurenitril krystallisirt monoklin. Die Krystalle werden beim längeren Liegen undurchsichtig, bräunen sich und machen diese Veränderung namentlich dann sehr rasch durch, wenn sie nicht vollkommen rein und trocken sind. Das völlig reine Product ist etwas beständiger und lässt sich auch aus Wasser umkrystallisiren. Beim Erhitzen bräunt sich die Substanz und schmilzt unter totaler Zersetzung bei 131° (corr.).[1] Sie ist in Wasser, Alkohol und Äther sehr leicht, in Chloroform und Amylalkohol schwer, in Schwefelkohlenstoff nahezu unlöslich und ist durch ihr eminentes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet. Beim raschen Verdunsten einer ätherischen Lösung bilden sich ganz charakteristische dünne Blättchen, die sich zu concentrisch gruppirten Krystallvegetationen anordnen oder auch in einzelnen haarförmigen, mannigfach verbogenen Krystallnadeln vorkommen. Besonders schön wird es erhalten, wenn eine verdünnte ätherische Lösung langsam abdunsten gelassen wird. Herr Ad. Stengel hatte die Freundlichkeit, das Mesoweinsäurenitril im mineralogischen Institute des Herrn Prof. A. Schrauf einer krystallographischen Untersuchung zu unterziehen. Hier sein Bericht:

»Krystallsystem: monoklin.

Axenverhältniss: $a : b : c = 0{\cdot}8627 : 1 : 1{\cdot}4782.$

$$\eta = 90°49\tfrac{1}{2}'.$$

Parallelschalig gebaute, theils dicktafelförmig, theils säulchenförmig ausgebildete Krystalle, an denen nachstehende Flächen auftreten:

$$(001)(111)(11\bar{1})(112)(11\bar{2})(012)(023)(101)(\bar{3}10).$$

[1] Dieser Zersetzungspunkt variirt etwas und ist abhängig von der Art des Erhitzens.

Digitized by Google

Die wichtigsten Winkelwerthe sind:

$$001 : \bar{1}11 = 66°41'$$
$$001 : 111 = 65\ 38$$
$$111 : \bar{1}11 = 73\ 00$$

Diagonale Auslöschung, optisch positiv, Austritt zweier Axen auf 001.«

Die Analyse der im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

1. 0·2656 *g* Substanz gaben 0·4147 *g* Kohlensäure und 0·0916 *g* Wasser.
2. 0·2667 *g* Substanz gaben 0·4192 *g* Kohlensäure und 0·0876 *g* Wasser.
3. 0·2502 *g* Substanz gaben 0·3937 *g* Kohlensäure und 0·0825 *g* Wasser.
4. 0·1952 *g* Substanz gaben bei 21·7° C. und 749 *mm* Druck 43·25 cm^3 Stickstoff.
5. 0·1804 *g* Substanz gaben bei 15° C. und 753 *mm* Druck 39·5 cm^3 Stickstoff.

Gefunden in 100 Theilen:

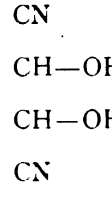
	1.	2.	3.	4.	5.
C	42·58	42·86	42·91	—	—
H	3·83	3·64	3·66	—	—
N	—	—	—	24·74	25·35

Aus diesen Zahlen rechnet sich die Formel $C_8H_4N_2O_2$, welche verlangt:

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden im Mittel
C	42·85	42·78
H	3·57	3·71
N	25·00	25·04

Die durch die gegebene Formel vorausgesetzte Moleculargrösse würde beweisen, dass das beschriebene Reactionsproduct das nach der Formel



Digitized by Google

constituirte Glyoxaldicyanhydrin darstellt. Da eine Moleculargewichtsbestimmung durch Schmelzpunktserniedrigung wegen der Zersetzlichkeit der Substanz keine Aussicht auf Erfolg zu haben schien, so habe ich dieselbe durch Ermittlung der Siedepunktserhöhung vorgenommen, wobei als Lösungsmittel absoluter Äther Verwendung fand. Dieselbe ergab, wie die folgende Tabelle zeigt, Werthe, die in genügender Übereinstimmung mit dem von der Formel verlangten Moleculargewichte stehen.

	1.	2.	Berechnet
Substanzmenge	0·4370 *g*	0·4420 *g*	—
Menge des Lösungsmittels	22·8195 *g*	23·0515 *g*	—
Siedepunktserhöhung	0·28°	0·315°	—
Gefundenes Moleculargewicht	143 [1]	127	112

Eine Bestätigung erhielt die angegebene Constitutionsformel noch durch den Umstand, dass bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid ein Diacetylproduct entsteht. Ausserdem erhielt ich bei Behandlung des Mesoweinsäurenitrils mit Kali und Benzoylchlorid nach der von Baumann[2] angegebenen Methode ein in Wasser unlösliches Benzoylproduct, dessen Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisiren aus Äther zu 67 bis 69° C. gefunden wurde. Auf eine nähere Untersuchung dieses Körpers bin ich nicht eingegangen.

Diacetylmesoweinsäurenitril.

Nach mehrfachen Versuchen habe ich folgende Darstellungsmethode dieses Körpers am vortheilhaftesten befunden: Mesoweinsäurenitril wird in der zur Lösung gerade hinreichenden Menge Essigsäureanhydrid gelöst und durch einige Stunden im Wasserbade auf etwa 60° C. erwärmt. Die Lösung färbt sich hiebei dunkelgelb und liefert nach dem Abdunsten des Anhydrids eine zähflüssige Masse, welche beim Reiben

[1] In diesem Falle scheint der verwendete Äther nicht ganz trocken gewesen zu sein.

[2] Ber. d. d. chem. Ges. XIX, 3218.

Digitized by Google

mit dem Glasstabe unter starker Wärmeentbindung sogleich krystallinisch erstarrt. Löst man die Rohkrystallisation in Äther, so lässt sich die erhaltene Lösung durch Schütteln mit Thierkohle in der Kälte völlig entfärben und liefert beim allmäligen Abdunsten des Lösungsmittels farblose, glänzende, wohlausgebildete, prismenförmige Krystalle, die von allen gewöhnlichen Lösungsmitteln aufgenommen werden. Der Schmelzpunkt des reinen Körpers liegt bei 75—77° C. (corr.). Die Substanz besitzt schwach süssen Geschmack. Ihre Bildung erfolgt nahezu quantitativ; ich erhielt an reinem Producte 85 bis 90% der berechneten Menge.

Die Analysen stimmten mit den theoretischen Werthen annähernd überein:

1. 0·2030*g* Substanz gaben 0·3654*g* Kohlensäure und 0·0848*g* Wasser.
2. 0·2059*g* Substanz gaben 0·3718*g* Kohlensäure und 0·0739*g* Wasser.
3. 0·2193*g* Substanz gaben bei 17·5° und 752 *mm* Druck 28·1 *cm*³ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_8N_2O_4$	Gefunden		
		1.	2.	3.
C	48·98	49·08	49·24	—
H	4·08	4·64	3·98	—
N	14·28	—	—	14·66

Besonders gut ausgebildete, schöne, massive Krystalle des Diacetylproductes wurden gewonnen, wenn eine ätherische oder essigsaure Lösung (Eisessig) langsam abdunsten gelassen wurde. Besonders aus letzterer Lösung bilden sich grosse, glasglänzende Tafeln, die nicht selten eine Länge bis zu 5 *mm* erlangen. Herr Hofrath v. Lang hatte die Güte, dieselben einer krystallographischen Bestimmung zu unterwerfen und theilt mir hierüber Folgendes mit:

»Krystallsystem rhombisch.

$$a : b : c = 0{\cdot}7150 : 1 : 0{\cdot}6809.$$

Die Krystalle sind tafelförmig durch das Vorherrschen der Flächen (100), welche durch die Flächen (010) und (111) begrenzt werden.«

Digitized by Google

Die beiden beschriebenen Substanzen, das Mesoweinsäurenitril und die Diacetylverbindung desselben erwiesen sich bei der Untersuchung im Lippich'schen Halbschattenapparate, wie zu erwarten war, als optisch inactiv. Hieraus ergab sich die Folgerung, dass hier das Nitril einer inactiven Weinsäure vorliege; es konnte also nur noch zweifelhaft sein, ob durch Verseifung mit Salzsäure Traubensäure oder Mesoweinsäure entstände.

Bildung von Mesoweinsäure durch Einwirkung von Salzsäure.

Wie eingangs erwähnt, hat Strecker bei der gleichzeitigen Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Glyoxal Traubensäure erhalten. Mein reines Nitril lieferte zu meinem Erstaunen nur Mesoweinsäure.

Behufs Gewinnung derselben habe ich 4 *g* des reinen Nitrils in wenig Wasser gelöst und mit 24 *g* einer 22procentigen Salzsäure versetzt. Nach fünfstündigem Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbade und weiterem dreistündigem Kochen auf dem Sandbade ist die Verseifung beendet. Die klare Lösung hatte sich hiebei dunkel gefärbt und entwickelte schon auf Zusatz von Kali stark Ammoniak. Behufs gänzlicher Entfernung der überschüssigen Salzsäure dampfte ich zur Trockne, nahm den Rückstand in Wasser auf und fällte die mit Silberoxyd behandelte Lösung mit basisch essigsaurem Blei. Das gut gewaschene, in Wasser suspendirte Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt und vom Schwefelblei befreit, gab ein Filtrat, welches sich durch Behandeln mit Thierkohle ganz entfärben liess. Aus der hinreichend concentrirten Lösung schieden sich schon nach kurzer Zeit Krusten ab, die aus kleinen, farblosen Krystallblättchen zusammengesetzt waren. Die Säure erwies sich als stickstofffrei, ausserordentlich leicht löslich in Wasser und gibt alle die charakteristischen Reactionen der Mesoweinsäure. Unter Anderem ist sie optisch inactiv, durch Gypswasser nicht fällbar, gibt ein leicht lösliches saures Kalisalz und enthält Krystallwasser. Die Analyse der zur Gewichtsconstanz getrockneten Säure ergab Werthe, die mit den aus der Formel $C_4H_6O_6$ gerechneten in völliger Übereinstimmung stehen.

Digitized by Google

0·2775 *g* gaben 0·3230 *g* Kohlensäure und 0·0965 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_4H_6O_6$	Gefunden
C	32·00	31·74
H	4·00	3·86

Die lufttrockene Substanz enthält 1 Molekül Krystallwasser, wie die Bestimmung zeigt:

0·3077 *g* lufttrockene Säure ergaben nach dem Trocknen über Schwefelsäure, später bei 100° einen Gewichtsverlust von 0·0302 *g*.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_4H_6O_6+H_2O$	Gefunden
H_2O	10·71	9·81

Aus den angeführten Eigenschaften der Säure ergibt sich, dass dieselbe identisch mit Mesoweinsäure ist. Die Identität findet fernere Bestätigung durch den Schmelzpunkt der wasserfreien Substanz, den ich zu 140—143° C. (corr.) gefunden habe. Bischoff und Walden,[1] die zuletzt genaue vergleichende Untersuchungen über die Schmelzpunkte der verschiedenen Weinsäuren ausgeführt haben, bestimmten den Schmelzpunkt der Mesoweinsäure wie folgt:

Beginn des Schmelzens: 139—140° C.

Klar von Krystallen: 142·5—143° C.

Einen weiteren Beleg für die Identität meiner Säure mit Mesoweinsäure fand ich durch die Bestimmung des Krystallwassergehaltes des Kalksalzes, welches ich nach der Vorschrift von Kekulé[2] dargestellt habe. Dasselbe krystallisirte aus der verdünnten salzsauren Lösung auf Zusatz von Ammoniak nach einigen Stunden in kleinen Krystallen aus, welche conform den Beobachtungen, die Kekulé[1] gemacht hat, 3 Moleküle Krystallwasser enthielten.

---

[1] Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 14, 713.

[2] Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, XXII, 1815.

Digitized by Google

Die Analyse lieferte Werthe, die mit den theoretischen übereinstimmen:

0·3846 *g* wasserfreie Substanz gaben beim Abglühen 0·1152 *g* Calciumoxyd.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_4H_4O_6Ca$	Gefunden
Ca	21·27	21·39

0·5066 *g* lufttrockene Substanz nahmen beim Trocknen bei 100° ab um 0·0768 *g*, entsprechend etwa 2 Molekülen Krystallwasser. Beim ferneren Erwärmen auf 100—170° entstand ein weiterer Gewichtsverlust von 0·0380 *g*.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_4H_4O_6Ca+3H_2O$	Gefunden
H_2O	22·31	22·66

Ich vermochte nachzuweisen, dass Mesoweinsäure das einzige Product ist, welches bei der geschilderten Verseifung entsteht. Vor Allem ist die Ausbeute an Mesoweinsäure eine sehr gute, indem ich bei der Verarbeitung von 4 *g* Nitril 4 *g* völlig reine Säure erhielt, welche Menge einer 75procentigen Ausbeute gleichkommt. Ferner habe ich bei der Verseifung insbesondere auf die Entstehung der Traubensäure Rücksicht genommen, konnte dieselbe jedoch nicht auffinden. Weder in den zuerst auskrystallisirenden Partien, noch in den letzten Laugen war durch Gypslösung eine Ausscheidung zu bewirken. Überdies zeigten die verschiedenen Krystallfractionen stets denselben Schmelzpunkt, welcher oben angeführt wurde.

Dieses Resultat erscheint im ersten Augenblicke befremdlich, weil es den Strecker'schen Angaben direct widerspricht, nach welchen hier ausschliesslich Traubensäure zu erwarten war. Dieser Widerspruch könnte dadurch erklärt werden, dass Strecker bei der Verseifung zu lange Zeit auf hohe Temperatur erhitzt und dadurch die primär entstandene Mesoweinsäure in Traubensäure umgelagert hat, entsprechend den Beobachtungen,

Digitized by Google

welche Dessaignes[1] hierüber gemacht hat. Strecker kann aber auch, infolge der von ihm eingehaltenen Bereitungsweise, die Mesoweinsäure übersehen haben. Aus der sehr kurz gehaltenen Mittheilung ist nämlich zu folgern, dass Strecker zwei verschiedene Kalksalze bei der Aufarbeitung des verseiften Glyoxaldicyanhydrins erhalten haben dürfte, und zwar ein schwerlösliches, welches Strecker untersucht hat, das beim Neutralisiren der Lösung mit kohlensaurem Kalk ausgefallen ist, das in Essigsäure unlöslich war und demnach traubensauren Kalk vorstellte. Die essigsaure Lösung, die Strecker durch Extraction des Kalksalzes erhalten hat, könnte die Mesoweinsäure enthalten haben; denn frisch gefällter mesoweinsaurer Kalk ist vor seinem Übergang in die krystallinische Modification nach Przybytek[2] sehr leicht in Essigsäure löslich. Nachdem Strecker über die Ausbeuten keine Angaben macht, so ist eine endgiltige Entscheidung hierüber vorläufig nicht zu treffen.

Untersuchung von C.

Nach dem Auskrystallisiren des Mesoweinsäurenitrils hinterblieb ein brauner Syrup, welcher noch Stickstoff enthielt und nach mehrwöchentlichem Stehen an der Luft oder im Vacuum über Schwefelsäure geringe Krystallmengen ausschied, die sich als Mesoweinsäurenitril erwiesen. Nach dem Entfernen derselben hinterblieb eine durchsichtige, dickflüssige Masse, die bei weiterem, mehrmonatlichem Stehen keine Veränderung zeigte. Da dieselbe aller Voraussicht nach noch Mesoweinsäurenitril enthält, eine gewinnbare Abscheidung desselben aber nicht mehr eintrat, so habe ich versucht, mit Hilfe der leicht zu reinigenden Acetylverbindung die Abtrennung durchzuführen. Zu diesem Behufe wurde die Masse in einer grossen Menge Essigsäureanhydrid, in dem sie sehr leicht löslich ist, aufgenommen (50 *g* Rückstand in etwa 200 cm^3 Essigsäureanhydrid). Diese Lösung wurde mehrere Stunden am Wasserbade auf etwa 60° erwärmt und hierauf durch

[1] Bull. de la soc. chim., 1865, III, 34.

[2] Ber. d. d. chem. Gesellsch., XVII, 1414.

Digitized by Google

Destillation im Vacuum vom Essigsäureanhydrid befreit. Die zurückbleibende, noch warme, dünnflüssige Masse wurde in circa 1 *l* Äther eingegossen, wodurch eine raschere Lösung bewirkt wird; der grösste Theil wird leicht vom Äther aufgenommen und bildet eine hellgelbe, klare Lösung; zugleich scheidet sich aber eine geringe Menge eines harzigen Productes aus. Aus der filtrirten Flüssigkeit resultirt nach dem Verjagen des Lösungsmittels eine ölige Masse, die nach mehrstündigem Stehen reichliche Mengen noch ziemlich gefärbter Krystalle ausschied. Diese haften so fest am Boden der Schale, dass die nicht krystallisirenden Mutterlaugen durch Abgiessen zum allergrössten Theil entfernt werden können. Es sei hier gleich erwähnt, dass sich aus diesen Laugen weitere Krystallmengen nicht abschieden. Desshalb habe ich versucht, durch Destillation einen isolirbaren Körper zu gewinnen. Dabei geht erstlich Essigsäure über und weiter ein dickliches Öl, welches bald krystallinisch erstarrt. Bei weitem der grösste Theil wird aber unter Bildung nicht condensirbarer gasiger Zersetzungsproducte total zersetzt. Die Krystalle erwiesen sich als ein Gemenge der beiden Acetylproducte.

Der letzte Rest der Laugen lässt sich von der Krystallmasse durch Pressen zwischen Papier mit Leichtigkeit abtrennen. Der Presskuchen bildet eine gelblichweisse Krystallmasse, welche sich in Äther schon in der Kälte ziemlich leicht löst. Nach dem Entfärben der Flüssigkeit mit Thierkohle erhält man beim Einengen schöne, farblose, nadelförmige Krystalle, die augenscheinlich verschieden von dem Diacetylmesoweinsäurenitril waren; wohl aber vermochte ich das Auftreten des letzteren Körpers in geringen Mengen auch hier nachzuweisen. Das neu erhaltene Product besass einen um 18° höheren Schmelzpunkt als das Diacetylmesoweinsäurenitril, hatte keinen süssen Geschmack und war etwas leichter löslich; hieraus geht hervor, dass ein neuer Körper vorliegt. Die durchgreifende Trennung der beiden Acetylproducte ist eine ziemlich mühevolle Arbeit, da die Löslichkeitsdifferenzen beider gering sind und eigentlich nur Äther zur Trennung Verwendung finden kann. Durch Einhaltung des folgenden Kunstgriffes ist es mir schliesslich gelungen, die Reindarstellung der Substanz vorzunehmen. Ich habe je 3 *g* des

Digitized by Google

Gemisches in der zur Lösung eben erforderlichen Menge Äther aufgenommen und die Lösung im partiellen Vacuum (circa 300 *mm* Druck) abgedunstet. Nunmehr schied sich, offenbar infolge der schwereren Löslichkeit, ein niedriger schmelzendes Gemenge beider Acetylproducte in undeutlich krystallisirten Formen am Rande der Schale aus, während sich auf dem Boden derselben schön ausgebildete, nadelförmige Krystalle absetzten, welche einen höheren Schmelzpunkt zeigten. Die Krystallfractionen von gleichem Schmelzpunkt, die ich bei Aufarbeitung vieler Partien erhielt, wurden vereint, wiederholt umkrystallisirt und in gleicher Weise wie früher getrennt, bis endlich bei weiterem Umkrystallisiren eine Veränderung des Schmelzpunktes nicht mehr eintrat. Dieser lag jetzt constant bei 97—98° C. (corr.).

Diese Substanz ist, wie aus den später zu beschreibenden Versuchen hervorgeht, unbedingt als

Diacetyltraubensäurenitril

zu bezeichnen. Sie bildet, nach dem angegebenen Verfahren gereinigt, völlig geschmacklose, prächtig glänzende, derbe Krystallnadeln, die in Wasser löslich sind. Aus concentrirter Essigsäure, in der es beim Erwärmen leicht löslich ist, krystallisirt es beim allmäligen Abdunsten in grossen Tafeln oder Prismen, die sehr gut ausgebildet sind und lebhaften Glasglanz besitzen.

Herr Hofrath v. Lang hatte abermals die grosse Güte, dieselben krystallographisch zu untersuchen:

„Krystallsystem monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1{\cdot}2569 : 1 : 2{\cdot}6102$$
$$ac = 97°15'.$$

Die Krystalle sind Platten oder Prismen, je nachdem die Flächen (001) allein oder in Verbindung mit den Flächen (100) vorherrschend sind. Ausserdem wurden noch die Flächen (110) und untergeordneter die Flächen (011) beobachtet.«

Die Analyse dieser Verbindung ergab Zahlen, die in gewünschter Übereinstimmung mit den für die Formel $C_8H_8N_2O_4$ stehen.

Digitized by Google

1. 0·1866 *g* Substanz gaben 0·3323 *g* Kohlensäure und 0·0730 *g* Wasser.
2. 0·2445 *g* Substanz gaben 0·4402 *g* Kohlensäure und 0·0905 *g* Wasser.
3. 0·1962 *g* Substanz gaben bei 18° C. und 740·5 *mm* Druck 25·25 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_8H_8N_2O_4$
	1.	2.	3.	
C	48·56	49·10	—	48·98
H	4·34	4·11	—	4·08
N	—	—	14·44	14·28

Diese Zahlen stimmen, wie ersichtlich, mit den für das beschriebene Diacetylmesoweinsäurenitril berechneten überein. Bei der unzweifelhaften Verschiedenheit der beiden Körper, welche sich aus ihrem ganzen Verhalten ergibt, war hier nur an eine Isomerie zu denken. Die geringe Differenz in den Schmelzpunkten (21°) schien von Anfang an die Möglichkeit einer Polymerie auszuschliessen. In der That überzeugte ich mich durch die Bestimmung der Moleculargewichte beider Körper von der Richtigkeit dieser Annahme. Die Bestimmung wurde wieder mit Hilfe der Beckmann'schen Methode mit folgenden Resultaten vorgenommen.

Substanz	Gewicht der Substanz	Lösungsmittel	Gewicht des Lösungsmittels	Siedepunktserhöhung	Gefundenes Moleculargewicht	Berechnetes Moleculargewicht
1. Diacetylmesoweinsäurenitril	0·3942 *g*	Äther	24·233 *g*	0·162° C.	210·9	196
2. Diacetyltraubensäurenitril	0·3892 *g*	Äther	24·042 *g*	0·168° C.	202·4	

Die beiden Acetylproducte erwiesen sich, wie vorauszusehen war, als optisch inactiv. Hieraus, sowie aus den oben angeführten Gründen, war es in hohem Grade wahrscheinlich, dass die zwei vorliegenden stereoisomeren Verbindungen sich zu einander verhalten würden, wie die spaltbare Modification der Weinsäure zur inactiven, nicht spaltbaren Form derselben.

Digitized by Google

Es war also zu erwarten, dass durch Verseifung des letzterhaltenen Productes Traubensäure entstehen müsse. Diese Voraussetzung hat sich denn auch vollkommen bestätigt.

Bildung von Traubensäure durch Einwirkung von Salzsäure.

Es wurden 6 *g* des reinen Acetylproductes mit 20·5 *g* 22procentiger Salzsäure versetzt und genau so behandelt, wie dies bei der Darstellung der Mesoweinsäure angegeben worden ist. Dabei wurde Gewicht darauf gelegt, die früher angegebene Dauer der Verseifung genau einzuhalten, um unter völlig gleichen Bedingungen zu arbeiten. Auch die Aufarbeitung des Reactionsproductes wurde in gleicher Weise vorgenommen. Nach dem Fällen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhielt ich beim Eindampfen der filtrirten Lösung schwach gelblich gefärbte Krystalle, welche durch Abpressen und einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser leicht völlig rein erhalten werden konnten.

Die Säure bildet glasglänzende, trikline Tafeln, die in Wasser weit schwerer löslich sind als Mesoweinsäure und welche Herr Hofrath v. Lang einer krystallographischen Untersuchung unterzog. Aus dieser ergibt sich die Identität dieser Substanz mit Traubensäure als völlige Gewissheit. Die Resultate dieser Messungen sind:

Gemessen wurden die Winkel:

$pp' = 77°42'$	$77°19'$	gerechnet
$p'b = 68\ 48$	$69\ 15$	»
$p'q' = 62$ appr.	$62\ 35$	»
$q'r' = 51\ 17$	$51\ 53$	»
$p'q' = 72$ appr.	$71\ 1$	»
$b'q' = 51\ 35$	$51\ 25$	»
$br' = 84\ 32$	$84\ 17$	»

Rechnung und Bezeichnung nach Rammelsberg, II, 101.

Die erhaltene Traubensäure enthält Krystallwasser, welches bei 110° vollständig abgegeben wird, und gibt bei der Analyse die mit den berechneten Werthen der Traubensäure übereinstimmenden Zahlen:

Digitized by Google

0·2411 *g* Substanz gaben 0·2799 *g* Kohlensäure und 0·0842 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_4H_6O_6$	Gefunden
C	32·00	31·66
H	4·00	3·88

Folgende Resultate ergaben zwei bei etwas verschiedenen Temperaturen durchgeführte Krystallwasserbestimmungen:

1. 0·2697 *g* Substanz nahmen beim Trocknen bei 100° ab um 0·0286 *g*.
2. 0·3894 *g* Substanz nahmen beim Trocknen bei 110° ab um 0·0445 *g*.

	Berechnet für $C_4H_8O_7$	Gefunden	
		I.	II.
H_2O	10·71	10·64	11·42

Weitere Belege für die Identität meiner Säure mit Traubensäure sind der Schmelzpunkt, den ich bei der lufttrockenen Substanz zu 196—199° C. gefunden habe, während die bei 100—110° getrocknete sich unter theilweiser Zersetzung bei 199—201° verflüssigte. Bischoff und Walden haben in der früher citirten Abhandlung auch den Schmelzpunkt der Traubensäure sehr sorgfältig ermittelt und fanden:

Spurenweises Erweichen: 200—203°.

Klar von Krystallen: 203—206·5°.

Die Säure gab, wie nicht anders zu erwarten, mit Gypswasser einen krystallinischen Niederschlag von traubensaurem Kalk, welcher in Essigsäure nicht, wohl aber in Salzsäure löslich war. Auch das saure Kalisalz zeigt die charakteristische Schwerlöslichkeit des sauren traubensauren Kalis.

Bei der Verseifung meines Diacetyltraubensäurenitrils habe ich die Traubensäure in einer 84procentigen Ausbeute erhalten. Dabei hat sich nicht die geringste Spur Mesoweinsäure gebildet, da die gesammte Säuremenge bis zum letzten Tropfen die bekannten triklinen Krystalltafeln lieferte.

Neben dem Diacetyltraubensäurenitril konnten weitere charakterisirbare Reactionsproducte aus (C) nicht isolirt werden.

Digitized by Google

Ebensowenig gelang die Abscheidung des Nitrils aus dieser Masse.

Ich habe daher versucht, aus dem Acetylproduct zum Traubensäurenitril zu gelangen. Da aber durch die Einwirkung schon ganz verdünnter Alkalien eine totale Zersetzung eintritt, mussten diese Versuche aufgegeben werden. Sowohl das freie Nitril, als auch das Acetylproduct geben nämlich bei Einwirkung von Alkalien sofort eine dunkelgelbe Lösung, welche schwach nach Ammoniak riecht.

Da ferner die Möglichkeit vorlag, dass das Traubensäurenitril bei Einwirkung von Blausäure auf Glyoxal nicht direct gebildet wurde, sondern erst durch Umlagerung aus dem Mesoweinsäurenitril hervorgegangen war, so habe ich sowohl mit dem Mesoweinsäurenitril, als auch mit dem Acetylproduct desselben Versuche unternommen, durch welche eine solche Umlagerung herbeigeführt werden sollte. Bei der grossen Empfindlichkeit des Nitrils für Wasser und Säuren konnten die Versuche nur mit alkoholischen und ätherischen Lösungen ausgeführt werden. Aber selbst durch anhaltendes Erhitzen einer concentrirten ätherischen Lösung auf 100° oder durch Erhitzen einer mit alkoholischer Blausäure versetzten Lösung trat eine Verwandlung des Mesoweinsäurenitrils in Traubensäurenitril nicht ein. Der grösste Theil der Substanz blieb unverändert und konnte wieder gewonnen werden, während ein kleiner Theil eine tiefergehende Zersetzung erlitt.

Auch das Diacetyltraubensäurenitril konnte nicht umgelagert werden. Weder beim Erhitzen desselben mit Essigsäureanhydrid, noch durch Erhitzen dieser Lösung unter Zugabe von Acetylchlorid auf 100—130° erhielt ich ein positives Resultat. Eine Umlagerung war niemals zu beobachten, da aus den Lösungen das Acetylproduct unverändert wieder gewonnen werden konnte. Andere Substanzen konnten begreiflicherweise bei der Zersetzlichkeit dieser Cyanproducte nicht in Verwendung gezogen werden.

Diese negativen Versuche haben insofern ein Interesse, als durch sie der Beweis erbracht ist, dass das Diacetyltraubensäurenitril, welches aus der Masse C erhalten wurde, nicht erst bei der Acetylirung durch Umlagerung entstanden ist. Das

Digitized by Google

Nitril der Traubensäure muss demnach in der Masse *C* fertig gebildet enthalten gewesen sein und dürfte sich durch freiwillige Umlagerung des primär gebildeten Mesoweinsäurenitrils beim langen Stehen gebildet haben. Für diese Annahme spricht der Umstand, dass ich bei der Aufarbeitung der Laugen *C*, die frisch dargestellt waren, das Acetylproduct des Traubensäurenitrils nicht isoliren konnte. Eine Umlagerung der Mesoweinsäure in Traubensäure, allerdings bei höherer Temperatur, hat bereits Jungfleisch[1] erwähnt; man kann nun recht gut die Annahme machen, dass die labileren Cyanverbindungen sich leichter, also schon bei gewöhnlicher Temperatur in einander umwandeln.

Die von meinen und Strecker's Beobachtungen vollkommen differenten Angaben Schöyen's dürften wohl darauf zurückzuführen sein, dass Schöyen sein Reactionsproduct nicht zu reinigen vermochte. Aller Wahrscheinlichkeit nach dürfte die Glycoweinsäure Schöyen's ein Gemisch von Glycolsäure mit wenig Mesoweinsäure gewesen sein. Die Löslichkeitsverhältnisse der Salze, die er anführt, zeigen theilweise Übereinstimmung mit den Löslichkeitsverhältnissen der mesoweinsauren Salze. Schöyen hat die Verseifung des Additionsproductes des Glyoxals mit Cyanwasserstoff mit Hilfe von Ätzbaryt oder Ätzkali durchgeführt. Da in diesen Lösungen gewiss noch unverändertes Glyoxal enthalten war, welches bei dieser Behandlungsweise unbedingt in Glycolsäure übergehen musste, so erhielt Schöyen bei der Fällung mit Blei einen Niederschlag, in welchem Glycolsäure und Mesoweinsäure enthalten waren, da auch glycolsaures Blei (basisch) in Wasser unlöslich ist. Eben dieser Glycolsäuregehalt war auch Ursache, dass Schöyen seine freie Säure kaum zur Krystallisation zu bringen vermochte.

In den dickflüssigen Laugen *C*, die, wie oben angegeben, trotz mehrmonatlichem Stehen nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten, ist auch noch viel unverändertes Glyoxal vorhanden. Man kann sich hievon leicht Überzeugung verschaffen durch die Einwirkung von Phenylhydrazin. Versetzt man eine

[1] Ber. d. d. chem. Gesellsch., V, 985.

Digitized by Google

wässerige Lösung der Mutterlaugen *C* mit salzsaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natron, wie dies Pickel[1] angibt, so fällt beim gelinden Erwärmen eine reichliche Menge des krystallisirten Glyoxaldiphenylhydrazons aus, welches nach dem Umkrystallisiren aus concentrirtem Alkohol alle die angegebenen Eigenschaften zeigte und einen Schmelzpunkt von 167—169° besass (Pickel gibt denselben zu 169—170° C. an). Ebenso ist auch die salzsaure Verbindung dieses Hydrazons identisch mit dem von Pickel erhaltenen, da dasselbe bei 155 bis 156° C. schmolz.

Was schliesslich die gleich anfangs erwähnte Ausscheidung *A* angeht, die äusserst hygroskopisch ist, so will ich nur erwähnen, dass aus derselben charakterisirbare Producte nicht zu erhalten waren. Ich konnte nur ermitteln, dass dieselbe stickstoffhältig ist und kein Glyoxal enthält.

Ich erfülle zum Schlusse die angenehme Pflicht, Herrn Hofrath v. Lang, sowie Herrn Adolf Stengel meinen verbindlichsten Dank auszusprechen. Die beiden Herren haben die krystallographische Bestimmung meiner Substanzen in ausserordentlich liebenswürdiger Weise übernommen und durchgeführt.

Weiterhin sei es mir auch gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Weidel, der mir im Laufe dieser Arbeit zu jeder Zeit Förderung angedeihen liess, an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

---

[1] Ann. d. Chem. u. Pharm., 232, 231.

Digitized by Google

Zur Kenntniss der Überwallungsharze

(II. Abhandlung)

von

Dr. **Max Bamberger.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Mit 1 Textfigur.)

Vor längerer Zeit habe ich[1] in dem von J. Wiesner aufgefundenen Überwallungsharz der Schwarzföhre (*Pinus Laricio* Poir.) circa 4% Kaffeesäure und circa 1% Ferulasäure, sowie geringe Mengen von Vanillin nachgewiesen. Die Untersuchung dieses so interessanten Rohproductes wurde nun wieder aufgenommen, und es mag zunächst bemerkt werden, dass sich dasselbe durch Äther in zwei verschiedene Harze zerlegen lässt, von denen das eine, das ich mit α bezeichnen will, in Äther löslich, das andere β darin unlöslich ist.

Die Ausbeute an α-Harz beträgt 80%, die an β-Harz 20%. Um diese Trennung des Rohharzes in die zwei genannten Theile auszuführen, wurde dasselbe mit Äther übergossen und längere Zeit damit in Berührung gelassen. Nach etwa 24stündigem Stehen wurde filtrirt und das Ungelöste mehreremale mit Äther ausgewaschen.

Nach dem Abdestilliren des Äthers wurde der Rückstand in Alkohol gelöst und die Lösung in mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen, wobei sich das α-Harz in weissen Flocken, die sich nach kurzer Zeit roth färbten, ausschied.

---

[1] Monatshefte für Chemie, XII, 441.

Digitized by Google

Die eben genannten Operationen wurden öfters wiederholt, um das Rohharz möglichst frei von den Eingangs erwähnten Säuren und dem Vanillin zu bekommen.

Das α-Harz stellt ein röthlichweisses amorphes Pulver dar, das leicht löslich in verdünnter Kalilauge, Benzol und Toluol ist. In concentrirter Schwefelsäure löste es sich mit braunrother Farbe. Die Methylzahl beträgt als Mittel von drei Bestimmungen 33.

Das in Äther unlösliche Harz wurde in Alkohol gelöst, von den holzigen Bestandtheilen abfiltrirt und ebenfalls durch Eingiessen in mit Salzsäure angesäuertes Wasser ausgefällt. Das β-Harz ist ein röthlichweisses Pulver, das löslich in verdünnter Kalilauge, unlöslich in Benzol und Toluol ist. Die Methylzahl desselben ist 62. Durch Salzsäure wird das Harz oder die alkoholische Lösung desselben zuerst grün, dann violett gefärbt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit intensiv rother Farbe und gibt auch eine starke Phloroglucinreaction.

Löst man das α-Harz in verdünnter Kalilauge und fügt zu der braunen Lösung concentrirte Lauge, so erhält man einen braunen Niederschlag, der sich beim Erwärmen der Flüssigkeit wieder löst und beim Erkalten sich in Form von weissen Nädelchen ausscheidet. Ein Vorversuch ergab, dass diese Krystalle sehr schwer in Alkohol löslich sind, ein Umstand, der die Reinigung dieses Körpers sehr vereinfachte.

Um diesen krystallinischen Körper in möglichst kurzer Zeit analysenrein zu erhalten, hat es sich nun als für das Beste erwiesen, das α-Harz in verdünntem Alkohol (1:1) zu lösen und hiezu so viel festes Ätzkali zu geben, dass sich ein dicker Brei der herausgefallenen Verbindung bildet. Durch Erhitzen der Flüssigkeit löst sich der Niederschlag wieder auf. Nach dem Erkalten ist die braune Lauge zu einem Krystallbrei erstarrt, der durch ein mit pergamentirter Spitze versehenes Filter von der Mutterlauge getrennt wurde. Die Krystalle wurden wiederholt mit Alkohol gewaschen, hierauf abermals in Wasser gelöst, durch Hinzugabe von Ätzkali die Verbindung wieder ausgefällt, abfiltrirt, gewaschen, und diese Operationen etwa zehnmal wiederholt.

Digitized by Google

Man erhält so einen blendend weissen Körper, der, um die letzten Spuren von Kalilauge zu entfernen, noch mehreremale mit Alkohol ausgekocht wurde. Die von dieser Verbindung abfiltrirte braune Mutterlauge wurde nochmals mit concentrirter Lauge behandelt und noch erhebliche Mengen der krystallisirten Substanz erhalten. Letztere ist als die Kaliumverbindung eines später näher zu beschreibenden Körpers anzusehen und wird in einer Ausbeute von circa 16% erhalten.

Spätere Versuche zeigten, dass, um zu dieser krystallisirten Kaliumverbindung zu gelangen, es nicht nothwendig ist, das Überwallungsharz zuerst in α- und β-Harz zu zerlegen, sondern dass man gleich vom Rohharz ausgehen kann.

Die früher beschriebene Methode der Gewinnung der Kaliumverbindung wurde von Miller[1] bei der Untersuchung des Storax angewendet. Lüdy[2] erzielte damit sehr schöne Resultate bei der Untersuchung des Sumatra- und Siambenzoë.

Durch Zersetzen der wässerigen Lösung der Kaliumverbindung mit Salzsäure erhält man einen weissen Körper, der schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr weich ist und sich zu Fäden ausziehen lässt.

Es hat sich als vortheilhaft gezeigt, die Lösung der Kaliumverbindung auf 3—4° abzukühlen und dann erst zu fällen, da sonst die herausfallende Verbindung harzartig zusammenbackt und dann nur unvollständig auszuwaschen ist. Aus der abgekühlten Lösung fällt das Pinoresinol, wie ich die Substanz nennen will, pulverig heraus. Es stellt nach dem Auswaschen und Trocknen ein weisses Pulver dar, das sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Toluol, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigäther, Eisessig, Petroleum, sehr schwer in Wasser und Petroleumäther löst. Beim Verdunsten einer solchen Lösung hinterbleibt stets eine amorphe Masse.

Löst man das Pinoresinol in verdünntem Alkohol, so krystallisirt es nach wochenlangem Stehen daraus in dicken Drusen, die zwischen 80—90° schmelzen. Auch durch Auflösen der Kaliumverbindung desselben (Pinoresinolkalium) in sehr viel

---

[1] Annalen der Chem. und Pharm., 188, 207.

[2] Arch. Pharm., 231, 43 und 461.

Digitized by Google

Wasser und Fällen mit Salzsäure kann man es krystallisirt erhalten, da es sich aus der sehr verdünnten wässerigen Lösung nicht sofort, sondern erst nach einigen Stunden ausscheidet.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Pinoresinol mit intensiver rother Farbe. Salzsäure löst es sehr leicht auf, nach ganz kurzer Zeit scheidet sich ein weisser Körper aus, der beim Erhitzen braun wird.

Ich habe von dem Pinoresinol vier Analysen ausgeführt, und zwar mit Material von verschiedener Darstellung. Leider genügte die Menge der krystallisirten Substanz nicht, um auch von dieser eine Verbrennung zu machen.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab nachstehende Resultate:

I. 0·35 *g* Substanz gaben 0·8446 *g* Kohlensäure und 0·186 *g* Wasser.
II. 0·4178 *g* Substanz gaben 0·996 *g* Kohlensäure und 0·2118 *g* Wasser.
III. 0·4056 *g* Substanz gaben 0·9738 *g* Kohlensäure und 0·2072 *g* Wasser.
IV. 0·383 *g* Substanz gaben 0·9194 *g* Kohlensäure und 0·2006 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
C	65·80	65·01	65·42	65·46
H	5·91	5·64	5·67	5·81

Aus dem Mittel dieser Zahlen lässt sich die einfachste Formel $C_9H_9O_3$ berechnen:

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_9H_9O_3$
C	65·42	65·45
H	5·75	5·45

Die Bestimmung der Moleculargrösse wurde nach der Raoult'schen Methode mit dem Depressimeter von Eykman ausgeführt.

Digitized by Google

Als Lösungsmittel wurde synthetisches Phenol verwendet. (Constante 76.)

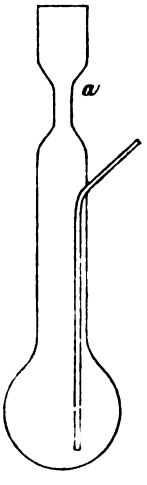
	Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Concentration	Depression	Gefundenes Mol.-Gew.	Berechnetes Mol.-Gew.
1.	18·268	0·646	3·536	0·825°	325	330
2.	18·4902	1·1094	5·999	1·39°	328	

Da die früher aufgestellte einfachste Formel $C_9H_9O_3$ das Moleculargewicht 165 hat, die Moleculargewichtsbestimmung aber das Doppelte verlangt, so kommt dem Pinoresinol die Formel $C_{18}H_{18}O_6$ zu.

Bestimmung der Methylzahl im Pinoresinol.

Die Bestimmungen wurden nach dem Zeisel'schen Verfahren mit dem Apparate von Benedikt ausgeführt.

Dieser verwendet bei den Methoxylbestimmungen ein Kölbchen, dessen Form aus beistehender Zeichnung zu ersehen ist.



Die durch den Kork gehende Glasröhre des Methoxylapparates wird lose in die Einschnürung bei *a* geschoben und kann nach dem Erkalten des Kölbchens am Schluss des Versuches wieder herausgezogen werden.

Durch diese Anordnung wird der Kork nicht im Geringsten angegriffen. Bei der älteren Form des Kölbchens, wo zwei Korke nöthig waren, litten diese durch die Jodwasserstoffsäure, und es konnten kleine Fehler entstehen, da ja der Kork die Methylzahl 24 hat.

Die vorgenommenen Bestimmungen der Methylzahlen ergaben nachstehende Resultate, wobei zu bemerken kommt, dass die unter Nr. IV verzeichneten Zahlen mit einer Substanz erhalten wurden, die in krystallisirtem Zustande sich befand.

Digitized by Google

I. 0·366 *g* Substanz gaben 0·470 *g* Jodsilber.
II. 0·5326 *g* Substanz gaben 0·6786 *g* Jodsilber.
III. 0·333 *g* Substanz gaben 0·418 *g* Jodsilber.
IV. 0·1336 *g* Substanz gaben 0·173 *g* Jodsilber.

Hieraus folgt, dass 1000 Theile der Substanz enthalten:

	I	II	III	IV
CH_3	82·0	81·5	80·1	82·6

entsprechend der Formel $C_{16}H_{12}O_6(CH_3)_2$, welche 90·9 verlangt.

Wenn auch die gefundenen Methylzahlen mit den berechneten nicht besonders gut stimmen, so ist man doch durch dieselben genöthigt, zwei Methylgruppen im Pinoresinol anzunehmen.

Die Jodzahl der Substanz beträgt: Gefunden 71%, berechnet 76%. Es addirt also dass Pinoresinol zwei Atome Jod.

Die Säurezahl lässt sich nicht bestimmen, da die alkoholische Lösung des Pinoresinols dunkelbraun gefärbt ist und daher die Übergangsfarbe nicht sichtbar ist.

Das Pinoresinol gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, die bald verschwindet, in wässeriger Lösung einen schmutzig weissen Niederschlag. Bleiacetat erzeugt in der wässerigen Lösung einen weissen Niederschlag, der sich in heissem Wasser löst und sich aus demselben in schönen sternförmig gruppirten Nadeln ausscheidet.

Concentrirte Salpetersäure oxydirt das Pinoresinol äusserst heftig. Verdünnte Säure (1 : 1) verwandelt es in eine braune Masse, die nicht krystallisirt werden könnte.

Pinoresinolkalium.

Die Darstellung desselben wurde bereits früher besprochen. Das Pinoresinolkalium ist in kaltem Wasser leicht löslich, ebenso in Methylalkohol, fast ganz unlöslich aber in Alkohol. Die Kaliumverbindung zersetzt sich leicht beim Trocknen und ist dann in Wasser nicht mehr vollständig löslich. Aus der wässerigen Lösung scheidet sich beim Einleiten von Kohlensäure oder Zugabe von Mineralsäuren das Pinoresinol aus.

Digitized by Google

Um in der Kaliumverbindung das Kalium zu bestimmen, wurde die bei 120° getrocknete Substanz in einem Platintiegel verascht, die Asche mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und das Kalium als Kaliumsulfat gewogen.

I. 0·4096 *g* Substanz gaben 0·161 *g* Kaliumsulfat.
II. 0·8878 *g* Substanz gaben 0·3404 *g* Kaliumsulfat.
III. 1·0742 *g* Substanz gaben 0·5046 *g* Kaliumsulfat.
IV. 0·907 *g* Substanz gaben 0·353 *g* Kaliumsulfat.
V. 0·7918 *g* Substanz gaben 0·2998 *g* Kaliumsulfat.

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV	V	$C_{18}H_{16}O_6K_2$
K	17·60	17·18	17·40	16·88	17·08	19·21

Die für das Kalium gefundenen Resultate weichen ziemlich viel von den berechneten ab, was auf die Zersetzung der Verbindung beim Trocknen zurückzuführen ist. Jedenfalls stimmen aber diese Zahlen viel eher auf eine Dikaliumverbindung als für eine Monokaliumverbindung, die 10·56% K verlangt.

Die Wasserbestimmung im Pinoresinolkalium wurde durch Trocknen desselben bei 120° vorgenommen.

I. 0·4784 *g* Substanz verloren bei 120° 0·0694 *g* Wasser.
II. 1·0576 *g* Substanz verloren bei 120° 0·1522 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{18}H_{16}O_6K_2 + 4H_2O$
H_2O	14·50	14·38	15·06

Die Verbrennung der bei 120° getrockneten Kaliumverbindung wurde mit Bleichromat vorgenommen.

0·3164 *g* Substanz gaben 0·614 *g* Kohlensäure und 0·132 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_{18}H_{16}O_6K_2$
C	52·86	53·21
H	4·63	3·94

Digitized by Google

Ausserdem wurde die Methylzahl des Pinoresinolkaliums bestimmt.

0·1598 *g* Substanz gaben 0·1722 *g* Jodsilber.

In 1000 Theilen:

	$C_{16}H_{10}O_6K_2(CH_3)_2$
CH_3 69	73·8

Durch Fällen einer wässerigen Lösung des Pinoresinolkaliums mit Calciumchlorid erhält man einen weissen, in Wasser unlöslichen Niederschlag. Derselbe wurde abfiltrirt, gut ausgewaschen und bei 120° getrocknet.

Die Calciumbestimmung ergab:

1·0368 *g* Substanz gaben 0·355 *g* Calciumsulfat.

In 100 Theilen:

	$C_{18}H_{16}O_6Ca$
Ca . . . . . 10·07	10·87

Die wässerige Lösung der Kaliumverbindung gibt mit Silbernitrat versetzt einen hellgelben Niederschlag, der sich nach ganz kurzer Zeit schwarz färbt.

Um über die Verkettung der Sauerstoffatome Aufschluss zu erhalten, versuchte ich die Darstellung eines Oximes und eines Hydrazones, erhielt aber in beiden Fällen ein negatives Resultat. Dasselbe war bei der Bestimmung der Carbonylzahl nach Strache[1] der Fall. (Die Carbonylzahl des rohen Überwallungsharzes beträgt 1·04 und dürfte wohl auf das Vorhandensein von Vanillin zurückzuführen sein.)

Um zu ermitteln, ob im Pinoresinol freie Hydroxylgruppen vorhanden sind, versuchte ich zunächst ein Acetylproduct herzustellen.

Acetylpinoresinol.

5 *g* Pinoresinol wurden mit 25 *g* Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 20 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das Reactionsproduct wurde dann in Wasser gegossen und einige

[1] Monatshefte für Chemie, XII, 524.

Digitized by Google

Stunden mit demselben in Berührung gelassen. Es schied sich ein hellgefärbtes Öl ab, das nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte. Die Krystalle wurden abfiltrirt, gut gewaschen und dann aus Eisessig umkrystallisirt. Das Acetylproduct krystallisirt in feinen weissen Nadeln, die bei 164° schmelzen. Es löst sich in Alkohol und Benzol und kann durch alkoholische Kalilauge verseift werden. In kalter Kalilauge ist es unlöslich.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab nachstehendes Resultat:

I. 0·3472 *g* Substanz gaben 0·8114 *g* Kohlensäure und 0·175 *g* Wasser.

II. 0·35 *g* Substanz gaben 0·817 *g* Kohlensäure und 0·173 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_{18}H_{16}O_6(C_2H_3O)_2$
C	63·73	63·65	63·76
H	5·62	5·49	5·31

Ausserdem wurde noch die Methylzahl des Acetylproductes bestimmt.

0·3458 *g* Substanz gaben 0·355 *g* Jodsilber.

In 1000 Theilen:

	$C_{16}H_{10}O_6(C_2H_3O)_2(CH_3)_2$
CH_3 ..... 65·5	72·4

Es dürften also zwei Acetyle in das Pinoresinol eingetreten sein, woraus auf die Gegenwart von zwei Hydroxylgruppen in demselben zu schliessen wäre. Um dies noch mehr zu erhärten, wurde das Benzoylderivat nach der Methode von Baumann[1] dargestellt.

Benzoylpinoresinol.

2·5 *g* Pinoresinolkalium wurden in wenig Wasser gelöst, hierauf 2 *g* Ätznatron und 3·5 *g* Benzoylchlorid hinzugefügt

[1] Berliner Berichte, 19, 3218.

Digitized by Google

und diese Mischung gut durchgeschüttelt. Es schied sich ein weisser Körper ab, der abfiltrirt, mit verdünnter Natronlauge gut gewaschen und dreimal aus Eisessig umkrystallisirt wurde. Aus diesem scheidet sich die Verbindung in kurzen Prismen ab, die bei 160° schmelzen.

Die Substanz ist unlöslich in Kalilauge, sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Benzol.

Bei der Analyse lieferte der Körper folgende Zahlen:

I. 0·370 *g* Substanz gaben 0·9626 *g* Kohlensäure und 0·1718 *g* Wasser.

II. 0·388 *g* Substanz gaben 1·012 *g* Kohlensäure und 0·1732 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_{18}H_{16}O_6(C_7H_5O)_2$
C	70·95	71·10	71·37
H	5·15	4·95	4·83

Die Methylzahl des Benzoylproductes hat nachstehenden Werth:

0·427 *g* Substanz gaben 0·3428 *g* Jodsilber.

In 1000 Theilen:

	$C_{16}H_{10}O_6(C_7H_5O)_2(CH_3)_2$
CH_3 51·2	55·7

Aus der Analyse geht hervor, dass die analysirte Substanz ein Dibenzoylpinoresinol ist.

Nachdem das Pinoresinol zwei freie Hydroxylgruppen besitzt, musste sich auch ein Dimethyläther desselben herstellen lassen.

Dimethylpinoresinol.

Um diesen Äther herzustellen, wurde die Kaliumverbindung in Methylalkohol gelöst und mit Kalihydrat und Jodmethyl zwei Tage am Rückflusskühler gekocht. Das Reactionsproduct wurde von dem Methylalkohol durch Abdestilliren getrennt, der Rückstand mit verdünntem Alkohol aufgenommen und die Lösung in mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen. Es

Digitized by Google

schied sich zunächst ein braunes öliges Product ab, das sehr bald krystallinisch erstarrte. Um dasselbe zu reinigen, wurde es in Äther gelöst und mit sehr verdünnter Kalilauge geschüttelt, um etwa unangegriffenes Pinoresinol zu entfernen. Nach dem Abdestilliren des Äthers wurde der Rückstand mit Alkohol aufgenommen und so viel Wasser zur kalten Lösung gegeben, dass selbe anfing sich zu trüben. Nach kurzer Zeit erstarrte die ganze Masse zu einem krystallinischen Brei, der abgesaugt und dann nochmals aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Aus concentrirtem Alkohol scheidet sich die Substanz in sehr schönen, perlmutterartig glänzenden Blättchen ab, die bei 94° schmelzen.

Der Methyläther ist sehr leicht löslich in Benzol und lässt sich aus dieser Lösung durch Petroleumäther in sehr schönen, glänzenden Blättchen abscheiden. In kalter, wie heisser Kalilauge ist er schwer löslich.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

I. 0·3742 *g* Substanz gaben 0·905 *g* Kohlensäure und 0·205 *g* Wasser.
II. 0·405 *g* Substanz gaben 0·98 *g* Kohlensäure und 0·2212 *g* Wasser.
III. 0·3922 *g* Substanz gaben 0·95 *g* Kohlensäure und 0·214 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	$\underbrace{C_{18}H_{16}O_6(CH_3)_2}$
C	66·00	66·00	66·06	67·04
H	6·08	6·06	6·06	6·14

Die Bestimmung der Methylzahl ergab:

I. 0·1814 *g* Substanz gaben 0·4126 *g* Jodsilber.
II. 0·5484 *g* Substanz gaben 1·2756 *g* Jodsilber.

In 1000 Theilen:

	I.	II.	$\underbrace{C_{16}H_{10}O_6(CH_3)_4}$
CH_3	148	149	164

Diese Resultate berechtigen wohl im Molekül des früher beschriebenen Äthers vier Methoxylgruppen anzunehmen, nach-

Digitized by Google

dem zwei Methoxylgruppen bereits im Pinoresinol enthalten sind und zwei weitere Gruppen bei der Behandlung mit Jodmethyl eintraten.

Obwohl ich grosse Sorgfalt auf Reindarstellung des Methyläthers verwandte, ist es mir nicht gelungen, ein Präparat zu erhalten, das besser stimmende Zahlen gab.

Goldschmiedt und v. Hemmelmayr[1] geben in ihrer Arbeit über das Scoparin ebenfalls an, dass sie einige Substanzen in den Händen hatten, die nicht gut stimmende Methylzahlen gaben. Zieht man in Betracht, dass die Methylzahl im Pinoresinol von der berechneten um 9 abweicht, so würde sich durch Hinzurechnung dieser Zahl zu der Methylzahl des Methyläthers eine bessere Übereinstimmung derselben mit der berechneten ergeben.

Reduction des Pinoresinols.

Pinoresinol wurde in verdünnter Natronlauge gelöst, Natriumamalgam eingetragen und längere Zeit am Wasserbade erwärmt. Zur Lösung wurde Salzsäure gegeben, wodurch sich ein flockiger Niederschlag ausschied, der trotz des Abkühlens der Lösung harzartig zusammenbackte. Das Hydroproduct stellt ein weisses Pulver dar, das sich in Alkohol leicht, viel schwerer in Wasser löst. Die Verbrennung gab keine für die Formel $C_{18}H_{20}O_6$ gut stimmende Resultate. Ich werde eine neue Partie des Hydroproductes herstellen und darin die Jodzahl bestimmen.

Nach den bisher mitgetheilten Beobachtungen kann über die chemische Natur des Pinoresinols Nachfolgendes gesagt werden:

Die Molecularformel ist $C_{18}H_{18}O_6$, in welcher zwei Methoxylgruppen nachgewiesen sind.

Das Pinoresinol ist keine Säure, sondern ist als ein Alkohol oder als ein Phenol anzusprechen.

Die Anwesenheit von zwei freien Hydroxylgruppen wurde durch die Existenz der Dikaliumverbindung, des Diacetyl-

---

[1] Monatshefte für Chemie, XV, 316.

Digitized by Google

Dibenzoylproductes, sowie des Dimethyläthers mit einiger Sicherheit festgestellt. Man kann demnach auch obige Formel wie folgt schreiben:

$$C_{16}H_{10}O_2(OH)_2(OCH_3)_2.$$

Wenn man die Mutterlaugen, die bei der Bereitung des Pinoresinolkaliums erhalten werden, mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich ein braunes Harz ab, das sich leicht in Alkohol und verdünnter Kalilauge löst.

Versetzt man die alkoholische Lösung mit festem Kaliumhydroxyd, so scheidet sich keine Kaliumverbindung aus, wohl aber wenn man anstatt der alkoholischen Lösung die Lösung des Harzes in verdünntem Ätzkali nimmt.

Die so erhaltene Kaliumverbindung stellt eine braune schmierige Masse vor, die sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich ist. Salzsäure fällt aus der wässerigen Lösung ein gelbes Harz, das gerbstoffartige Eigenschaften hat. Die mit Wasser verdünnte alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid braunroth, durch essigsaures Blei hellbraun, durch Kaliumbichromat rothbraun gefällt. Auch Leimlösung erzeugt in der verdünnten alkoholischen Lösung einen Niederschlag.

Um zu sehen ob die im Überwallungsharze aufgefundene Kaffeesäure und Ferulasäure vielleicht zum Theil in ätherartiger Bindung mit dem Pinoresinol wären, reinigte ich zunächst das eingangs besprochene α-Harz in der Weise, dass ich die ätherische Lösung desselben wiederholt mit $^1/_4$% Sodalösung schüttelte. Nach öfterem Schütteln mit Wasser wurde der Äther abdestillirt. (Nachdem die Sodalösung so verdünnt genommen wurde, war eine Verseifung etwa vorhandener Ester nicht zu befürchten.) Das vom Äther befreite Harz färbte sich nach einigen Secunden intensiv violett. Dasselbe wurde nun viele Stunden mit verdünnter alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler gekocht, der Alkohol hierauf abdestillirt und die siedende wässerige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Nach dem Abfiltriren des herausgefallenen Harzes wurde das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt. Ich erhielt eine geringe Menge eines krystallisirten Productes, dessen wässerige Lösung durch Eisen-

Digitized by Google

chlorid grasgrün gefärbt wurde, durch essigsaures Blei entstand ein gelber Niederschlag.

Diese Reactionen würden auf Kaffeesäure weisen; die Quantität der krystallisirten Substanz war leider so gering, dass an eine nähere Untersuchung derselben nicht gedacht werden konnte.

Nachdem bei der Verseifung des von den freien Säuren befreiten Harzes nur so geringe Mengen einer Säure entstanden, muss wohl dass Pinoresinol zum grössten Theile frei im Überwallungsharze vorhanden sein, ebenso die Kaffeesäure und Ferulasäure.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Digitized by Google

Über die Einwirkung von Jod und Kalilauge auf Harnsäure

von

Ernst Bryk.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

Das mannigfache Verhalten, das die Harnsäure gegenüber den meisten Oxydationsmitteln an den Tag legt, hat seit Anfang dieses Jahrhunderts gar manchen Chemiker oder Physiologen veranlasst, die Oxydation der Harnsäure zu studiren.

Den Anfang in dieser Reihe der Forscher macht Gasparo Brugnatelli,[1] der im Jahre 1817 durch Einwirkung von Salpetersäure, Chlor, Brom oder Jod einen von ihm »erythrische Säure« benannten, von Liebig[2] aber mit dem Alloxan identificirten Körper erhielt. Kurze Zeit darauf entdeckte Prout[3] die Murexidreaction der Harnsäure.

Im Jahre 1838 führten Liebig[4] und Wöhler[4] ihre epochemachende Arbeit über die Oxydation der Harnsäure aus und leiteten so das Studium der Harnsäure in rationellere Bahnen. Es gelang ihnen dabei, mit Bleisuperoxyd[5] Allantoïn und

---

[1] Ann. de chim., 2. série, t. 8, p. 201 und Schweig. Zeitschr. f. Ph. u. Ch. 24, S. 308.

[2] Ann. 26, S. 241.

[3] Ann. de chim., l. c.

[4] Ann. 26, S. 241.

[5] An Stelle des Bleisuperoxydes verwendete Wheeler (Zeitschr. f. Ch., 1866, S. 746) Braunstein mit Erfolg. Nach Pelouze (Ann., 99, S. 217) bildet sich mit PbO_2 auch etwas Allantursäure.

Digitized by Google

Harnstoff, mit Salpetersäure je nach ihrer Concentration und der Operationstemperatur Alloxantin, Alloxan, Parabansäure zu erhalten. Die Methode der Alloxandarstellung wurde modificirt von Gregory[1] und Schlieper.[2] Bei einer Darstellung des Alloxans mittelst Salpetersäure erhielt der letztere auch saures hydurilsaures Ammonium, ohne dass es ihm gelingen konnte, diesen Körper noch ein zweitesmal darzustellen. Derselbe Forscher stellte auch das Alloxan mittelst Kaliumchlorat und Salzsäure dar, während durch dieselben Oxydationsmittel Laurent und Gerhardt[3] zur Parabansäure gelangten.

Schlieper[4] untersuchte auch die Oxydation der Harnsäure in alkalischer Lösung, und zwar mittelst Ferridcyankalium. Die Körper, die er dabei erhielt, waren Allantoïn und Lantanursäure neben Harnstoff.

Bei der Einwirkung des Broms auf die Harnsäure konnte Hardy[5] Alloxan neben Harnstoff erhalten. Als Nebenproducte treten Parabansäure und Oxalsäure auf. Darauf gründete Magnier[6] eine Darstellung der Parabansäure. Diese letztere hat übrigens Wheeler[7] auch mit Braunstein und Schwefelsäure erhalten können.

Durch Erhitzen der Harnsäure mit Wasser bei 180—190° gelangten Hlasiwetz[8] und Wöhler[9] zur Mykomelinsäure.

Mit Ozon erhielt Gorup-Besanez[10] Allantoïn, Harnstoff und einen Körper unbekannter Constitution.

Die Einwirkung des Kaliumpermanganats auf die Harnsäure studirte Neubauer.[11] Durch wechselnde Mengen von

---

[1] Phil. Mag., 28, p. 550 und Ann. 33, S. 335.

[2] Ann. 55, S. 253.

[3] Ann. de chim. (3), t. 24. p. 176.

[4] Ann. 67, S. 214.

[5] Jahresber. von Liebig und Kopp, 1864, S. 631 und Ann. de chim. et phys. (4), t. 2, p. 372.

[6] Bull. de la soc. chim., t. 22, p. 56.

[7] Zeitschr. f. Ch., 1866, S. 746.

[8] Ann. 103, S. 211.

[9] Ibid. S. 118.

[10] Ann. 110, S. 94.

[11] Ann. 99, S. 217.

Digitized by Google

Kaliumpermanganat und Harnsäure und durch Änderung der Operationstemperatur konnten abwechselnd Allantoïn, Allantursäure, CO_2 und Oxalsäure oder CO_2, NH_3, Oxalsäure und Harnstoff oder schliesslich das Kalisalz einer eigenthümlichen, nicht näher untersuchten Säure erhalten werden. Claus,[1] der die Untersuchungen Neubauer's wieder aufnahm, gelangte zu dem Schlusse, dass 1 Mol. Permanganat genau 3 Mol. Harnsäure in alkalischer Lösung oxydirt und dass die Reaction quantitativ vor sich gehe. Das Reactionsproduct sei Allantoïn.

Mit dem Einfluss, den Kalilauge an und für sich auf Harnsäure ausübe, beschäftigten sich Staedeler,[2] Mulder,[3] Strecker[4] und Medicus.[5] In allen Fällen bildete sich beim Stehenlassen von Harnsäure mit Kalilauge an CO_2-freier Luft uroxansaures Kali. Daneben konnten Strecker und Medicus beim Durchleiten von Luft durch die alkalische Harnsäurelösung noch Oxonsäure neben Lantanursäure oder Glyoxylharnstoff erhalten.

Mit Kaliumnitrit und H_2SO_4 erhielt Gibbs[6] Alloxan, Alloxantin, Parabansäure und eine rothe unbekannte Substanz nebst einem in wässeriger Lösung lebhaft blau fluorescirenden Körper; mit Kaliumnitrit und Essigsäure hingegen bildete sich stryphninsaures Kali.

Abweichend davon entsteht nach Sokoloff[7] beim Einleiten von salpetriger Säure in Harnsäure viel N, CO_2 dann Glycolsäure, Oxalsäure und Urinylsäure.

Aus allen diesen bis jetzt versuchten Oxydationen der Harnsäure sieht man, dass sich diese nach vier Richtungen oxydiren lässt.

I. Mit oxydirenden Säuren oder mit den Halogenen entsteht Alloxantin, das sich weiter zu Alloxan, Parabansäure und Oxalursäure oxydirt. Daneben tritt Harnstoff auf.

---

[1] B. 7, S. 227.
[2] Ann. 78, S. 206.
[3] B. 7, S 1291.
[4] Ann. 155, S. 177.
[5] Ann. 175, S. 230.
[6] B. 2, S. 341.
[7] Bull. de St. Pétersbourg, t. 14, p. 27.

Digitized by Google

Reaction: $C_5H_4N_4O_3 + H_2O + O = CO\langle^{NH_2}_{NH_2} + C_4N_2H_2O_4$

Harnsäure — Harnstoff — Alloxan

II. Mit Oxydationsmitteln in alkalischer Lösung, mit Superoxyden und Ozon entsteht neben CO_2 Allantoïn, das sich zu Allantoïn- oder Lantanursäure und noch weiter oxydirt.

Reaction: $C_5H_4N_4O_3 + H_2O + O = CO_2 + C_4H_6N_4O_3$

Harnsäure — Allantoïn

III. Mit Kalilauge an und für sich entstehen Oxon- und Uroxansäure.

Reaction: $C_5H_4N_4O_3 + O + 2H_2O = C_4H_3N_3O_4 + CO_2 + NH_3$

Harnsäure — Oxonsäure

respective

$C_5H_4N_4O_3 + O + 2H_2O = C_5H_8N_4O_6$

Harnsäure — Uroxansäure

IV. Mit salpetriger Säure entsteht Stryphnin- oder Urinylsäure.

Reaction: $C_5H_4N_4O_3 + HNO_2 = C_4H_3N_5O_2 + H_2O + CO_2$

Harnsäure — Stryphninsäure

respective

$2C_5H_4N_4O_3 + 3HNO_2 + N_2O_3 =$

Harnsäure

$= C_8H_7N_7O_6 + CH_2.OH + 3N + 3NO_2$

Urinylsäure — $CH_2.OH$ (Glycolsäure)

In jüngster Zeit versuchte Kreidl[1] eine Titrationsmethode auf die Oxydation der Harnsäure mit Jod und Kalilauge zu gründen, da ihm die Titration, wie sie Claus[2] vorschlägt, keine genügend genauen Werthe lieferte. Er fand bei seinen Ver-

[1] Monatshefte für Chemie, 1893, S. 94.

[2] L. c.

Digitized by Google

suchen, dass bei sofortiger Titration von 1 Mol. Harnsäure 3·5 Atome Jod gebunden wurden, dass aber dieselbe Säuremenge nur 2·3 Atome Jod verbrauche, wenn die Beendigung des Versuches erst nach $^3/_4{}^h$ vorgenommen wird.

Die Titration selbst gibt genaue Werthe, so dass es nahe lag, an eine quantitativ zwischen dem Jod, der Kalilauge und der Harnsäure vor sich gehende Reaction zu denken.

Nachdem dieselbe von Kreidl festgestellt worden war, untersuchte ich auf Veranlassung des Herrn Hofrathes Prof. Lieben die bei der Einwirkung von Jod auf Harnsäure in alkalischer Lösung entstehenden Producte. Zu diesem Behufe wurden die Mengen von Jod und Kalilauge einerseits und der Harnsäure anderseits variirt. Es ergaben sich folgende Resultate:

Wurde das Verhältniss

6 Mol. Kaliumhydrat = 40 *g*,
2 Atome Jod = 30 »
und 1 Mol. Harnsäure = 20 »

in der Kälte in Anwendung gebracht, so konnte nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure ein Körper erhalten werden, der schwach gelb, in Wasser unlöslich, in concentrirter H_2SO_4 und KHO löslich war, unter dem Mikroskop die charakteristische Krystallform der Harnsäure zeigte und die Murexidreaction lieferte. Es schien demnach Harnsäure vorzuliegen, die der Oxydation entgangen war, der Rest der Säure dürfte zu CO_2 und NH_3 verbrannt worden sein, welche beide Körper nachgewiesen werden konnten.

In der Meinung, dass das in statu nascendi sich befindende Kaliumjodat zu stark oxydirend auf die Harnsäure wirke, wurde bei einem zweiten Versuche fertiges Kaliumjodat auf die alkalische Harnsäurelösung einwirken gelassen und dabei das Mengenverhältniss gewählt:

Wenig Kalilauge (bis zur schwach alkalischen Reaction)
1 Mol. Kaliumjodat = 3 *g*,
1 Mol. Harnsäure = 3·8 *g*.

In diesem Falle schied sich aus der Mutterlauge nach dem Ansäuern mit verdünnter H_2SO_4 beim Abdampfen ein Körper

Digitized by Google

aus, der krystallinisch und in Wasser und Alkohol löslich war. Leider war zu wenig davon vorhanden, als dass eine Verbrennung damit versucht werden konnte. Der Körper war jodfrei. Bei einer Wiederholung des Versuches konnte er nicht wieder erhalten werden.

Es wurde nun daran gegangen, die Mengenverhältnisse zwischen Jod und Harnsäure zu wählen, mit denen Kreidl operirte, nämlich

2·2 Mol. Kaliumhydrat	= 3·7 *g*	Bereitungsweise I.
3·5 Atome Jod	= 13·2	
1 Mol. Harnsäure	= 5·0	

Die Operation wurde in der Kälte vollzogen und unter Anwendung von möglichst wenig Wasser. Nach dem Zusatze der Jodmenge (welche in diesem wie in dem vorhergehenden und den folgenden Versuchen in Jodkaliumlösung gelöst war) fiel ein gelber Körper (*A*) aus, der durch Waschen mit Alkohol und Wasser etwas gereinigt werden konnte. Er war in Wasser, Alkohol, Äther unlöslich, dagegen löslich in KHO und in concentrirter H_2SO_4. Als Nebenproducte konnten bei diesem Versuche wieder nur CO_2 und NH_3 nachgewiesen werden. Eine bessere Ausbeute wurde erzielt, als das Verhältniss angewandt wurde

circa 12 Mol. Kaliumhydrat	= circa 20 *g*	Bereitungsweise II.
2·64 Atome Jod	= 10	
1 Mol. Harnsäure	= 5	

Noch besser wurde die Ausbeute an Körper (*A*) bei Anwendung von folgenden Mengen:

2·25 Mol. Kaliumhydrat	= 7·5 *g*	Bereitungsweise III.
1·3 Atome Jod	= 10	
1 Mol. Harnsäure	= 10	

Es muss aber hier erwähnt werden, dass bei Anwendung des letzteren Mengenverhältnisses und unter ganz gleichen Bedingungen einmal ein Körper (*B*) erhalten wurde, der sich zwar physikalisch ganz wie (*A*) verhielt, der aber, wie aus den

Digitized by Google

Verbrennungen hervorging, einen viel niedrigeren Kohlenstoffgehalt zeigte.

Die bei den Verbrennungen des Körpers (*A*) erhaltenen Werthe mögen in folgender Tabelle zusammengestellt sein.

Verbrennung	Bereitungsweise	Menge der angewandten Substanz	CO_2 in Gramm	H_2O in Gramm	C in Procenten	H in Procenten
I	I	0·1459	0·1519	0·0572	28·37	4·39
II	II	0·1502	0·1517	0·0538	27·56	3·93
III	II	0·1400	0·1379	0·0460	26·86	3·71
IV	III	0·1848	0·1850	0·0649	27·33	3·89

Die Stickstoffbestimmungen ergaben folgende Werthe:

I. (Bereitungsweise II.) 0·2835 *g* lufttrockener Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas bei 755 *mm* Druck und bei 18° C. 72 cm^3 N.

II. (Bereitungsweise II.) 0·1565 *g* Substanz wurden nach der Methode von Kjeldahl analysirt. Der dabei entstandene Ammoniak neutralisirte 7·6 cm^3 einer Salzsäure vom Titre 1 $cm^3 = 0·0613$ N.

III. (Bereitungsweise II.) 0·1265 *g* lieferten bei der Analyse nach Varrentrapp-Will eine Ammoniakmenge, welche 5·71 cm^3 einer Salzsäure vom Titre 1 $cm^3 = 0·00705$ N sättigte.

IV. (Bereitungsweise III.) 0·1257 *g* Substanz lieferten bei der Analyse nach Varrentrapp-Will eine Ammoniakmenge, welche 5·2 cm^3 Salzsäure vom Titre 1 $cm^3 = 0·00705$ N neutralisirte.

Somit ergibt sich für den Gehalt des Körpers (*A*) an Stickstoff:

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
N	28·53	28·68	29·01	29·19

In der folgenden Tabelle sind die Analysenwerthe des Körpers (*B*) angegeben.

Digitized by Google

Verbrennung	Bereitungsweise	Menge der angewandten Substanz	CO_2 in Gramm	H_2O in Gramm	C in Procenten	H in Procenten
I	III	0·2425	0·1913	0·0813	21·56	3·7
II	III	0·2797	0·2242	0·0887	21·81	3·5

Der auffallende Unterschied in dem Kohlenstoffgehalt (21 bis 22 gegenüber 27 bis 28%) der Körper (*A*) und (*B*) deutet darauf hin, dass beide Substanzen von einander verschieden und wahrscheinlich keine reinen Körper, sondern Gemenge sind. Eine Trennung und Reinigung bot bei der Unlöslichkeit derselben grosse Schwierigkeiten. Wurden sie in KHO oder in concentrirter H_2SO_4 gelöst und dann durch Säure, respective Wasser wieder ausgefällt, so erhielt man in beiden Fällen augenscheinlich Harnsäure, die durch die Murexidreaction, die Krystallform und die Verbrennung erkannt wurde:

0·1821 *g* lufttrockene Substanz lieferten, verbrannt, 0·2365 *g* CO_2 und 0·0432 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Für Harnsäure berechnet
C.....	35·42	35·71
H	2·64	2·14

Wesentlich anders wie bisher stellt sich das Resultat, wenn nicht in der Kälte, sondern in der Wärme operirt wird. In diesem Falle konnte bei Anwendung der Bereitungsweise III, nämlich

2·25 Mol. Kaliumhydrat[1]	= 7·5 *g*
1·3 Atome Jod	= 10
1 Mol. Harnsäure	= 10

und bei einer Operationstemperatur von 60—70° ein rother, in heissem Wasser völlig mit dunkelorangegelber Farbe löslicher, in verdünnter Lösung stark blau fluorescirender Körper erhalten

[1] Dasselbe wurde in titrirter Lösung zugesetzt.

Digitized by Google

werden, der mit Barytwasser einen weissen, voluminösen, mit Silbernitrat einen sich sofort schwärzenden, lichten Niederschlag gab. Nach der Reinigung durch Umkrystallisation aus heissem Wasser und Entfärben mit Thierkohle wurde die Substanz getrocknet und analysirt.

Wie sich aus der folgenden Analyse ergab, erwies sich der Körper als saures harnsaures Kali.

I. 0·1685 *g* lufttrockener Substanz wurden im Kupferschiffchen mit Kaliumbichromat überschichtet und im Bleichromatrohr verbrannt. Sie lieferten 0·1815 *g* CO_2 und 0·0264 *g* H_2O.

II. 0·2386 *g* Substanz lieferten ebenso 0·2503 *g* CO_2 und 0·0440 *g* H_2O.

III. 0·1015 *g* Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas bei 28° C. und unter 750 *mm* Druck 25 cm^3 N.

IV. 0·3545 *g* Substanz ergaben mit concentrirter H_2SO_4 0·1464 *g* Kaliumsulfat = 0·0656 *g* K.

V. 0·3167 *g* Substanz ergaben 0·1463 *g* Kaliumsulfat = 0·0656 *g* K.

In 100 Theilen:

	Gefunden					Für harnsaures Kali ($KC_5H_3N_4O_3$) berechnet
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	29·36	28·63	—	—	—	29·08
H	1·71	2·06	—	—	—	1·94
N	—	—	27·33	—	—	27·18
K	—	—	—	18·55	20·71	19·41

Zur Bestätigung des Resultates wurde ein Theil des Salzes mit HCl ausgefällt. Es fiel Harnsäure aus, welche durch folgende Verbrennung erkannt wurde:

0·1488 *g* lufttrockener Substanz lieferten 0·1943 *g* CO_2 und 0·0383 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für Harnsäure
C	35·62	35·71
H	2·83	2·14

Ausser harnsaurem Kali wurde nur CO_2 und NH_3 nachgewiesen.

Digitized by Google

Schliesslich wurde noch das Mengenverhältniss

4 Mol. Kaliumhydrat = 27 *g*
2 Atome Jod = 30
und 1 Mol. Harnsäure = 20

in Anwendung gebracht,[1] wobei von der Überlegung ausgegangen wurde, dass 2 Mol. KHO direct an die Harnsäure zur Bildung des neutralen Salzes gebunden, 2 Mol. sich aber nach folgender Gleichung mit Jod umsetzen würden:

$$2KHO+2J = KJO+KJ+H_2O.$$

Das hypothetische unterjodigsaure Kali (KJO) gäbe dann bei Gegenwart einer oxydablen Substanz an diese ein Atom Sauerstoff ab.

Nachdem nun die oben angegebenen Mengen (in wässeriger Lösung) zusammengebracht worden waren, wurde mit verdünnter H_2SO_4 genau neutralisirt und die Lösung eingedampft, wobei sich viel CO_2 entwickelte. Nachdem die Hälfte des Wassers abgedampft war, schieden sich beim Erkalten schön glänzende kleine Nadeln aus, die sehr dem Allantoïn ähnelten.

Durch Waschen mit Wasser konnten sie von den anhängenden Kaliumsulfatkrystallen befreit, durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden. Nach dem Trocknen unter der Luftpumpe wurden sie analysirt. Die Analyse ergab, dass wirklich Allantoïn vorlag:

I. 0·4282 *g* lufttrockener Substanz lieferten nämlich bei der Verbrennung 0·4745 *g* CO_2 und 0·1475 *g* H_2O.

II. 0·1288 *g* Substanz ergaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas bei 24° C. und 755 *mm* Druck 41 cm^3 N.

In 100 Theilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Für Allantoïn berechnet $C_4H_6N_4O_3$
C	30·22	—	30·38
H	3·83	—	3·80
N	—	35·33	35·48
O	30·62		30·34

[1] Da es auf die Menge des KHO sehr ankommt, wurde dasselbe in Form titrirter Lösung zugesetzt.

Digitized by Google

Da ausser Allantoïn und CO_2 bei diesem Versuche nichts gefunden werden konnte, so scheint die Reaction wirklich nach folgenden Gleichungen vor sich zu gehen.

$$2KHO + 2J = 2KJ + H_2O + O$$

$$\underset{\text{Harnsäure}}{C_5H_4N_4O_3} + H_2O + O = \underset{\text{Allantoïn}}{C_4H_6N_4O_3} + CO_2$$

Ob sie quantitativ erfolge, sollen in der Folge anzustellende Versuche zeigen. Fassen wir jetzt die Resultate aus den Versuchen zusammen, so ergibt sich folgendes Resumé:

Die Wirkung des Jods auf alkalische Harnsäurelösungen hängt stark von den Mengen der in Reaction tretenden Componenten, ausserdem aber noch von der Temperatur ab.

I. Wird nur wenig überschüssige KHO angewandt, so dass wenig mehr als 2 Mol. KHO vorhanden sind, so entsteht in der Kälte ein in Wasser unlöslicher Körper, dessen Zusammensetzung von derjenigen der Harnsäure stark abweicht und dessen Sauerstoffgehalt viel grösser ist als derjenige der Harnsäure; in der Wärme saures harnsaures Kali, CO_2 und NH_3.

II. Lässt man aber das Verhältniss obwalten:

4 Mol. KHO : 2 Atome Jod : 1 Mol. Harnsäure,

so bildet sich Allantoïn und CO_2 mit ziemlich grosser Ausbeute (40—50%).

Zum Schlusse drängt es mich, Herrn Hofrath Prof. Lieben für seine unermüdliche Hilfe mit Rath und That meinen tiefstgefühlten Dank auszusprechen.

Digitized by Google

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIII. BAND. VIII. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE

Digitized by Google

Digitized by Google

OCT 28 1895

XX. SITZUNG VOM 11. OCTOBER 1894.

Der Vorsitzende, Herr Vicepräsident Prof. E. Suess, begrüsst die Classe bei Wiederaufnahme der Sitzungen nach den Ferien und heisst das neueingetretene Mitglied Herrn Prof. A. Weichselbaum herzlich willkommen.

Hierauf gedenkt der Vorsitzende der Verluste, welche die kaiserliche Akademie und speciell diese Classe seit der letzten Sitzung durch den Tod zweier hervorragender Männer der Wissenschaft erlitten hat.

Am 17. Juli verschied in Perchtoldsdorf bei Wien der Senior der Akademie Hofrath Dr. Joseph Hyrtl, emerit. Professor der Wiener Universität, im 83. Lebensjahre. Hyrtl war das letzte noch lebende wirkliche Mitglied aus der Reihe der bei Gründung der Akademie (1847) von Sr. Majestät Kaiser Ferdinand I. ernannten vierzig Akademiker.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Am 8. September erfolgte zu Charlottenburg bei Berlin das Ableben des ausländischen Ehrenmitgliedes wirkl. geh. Rath und Universitätsprofessor Dr. Hermann von Helmholtz.

Die Mitglieder erheben sich gleichfalls zum Zeichen des Beileids von den Sitzen.

Ferner bringt der Vorsitzende folgende an Se. Excellenz den Herrn Präsidenten der Akademie gelangte Mittheilungen zur Kenntniss, und zwar:

Ein Schreiben Sr. Excellenz des w. M. Herrn Dr. Cajetan Freiherrn von Felder, worin derselbe der kaiserl. Akademie den

Digitized by Google

Dank ausspricht für die ihm zu seinem 80. Geburtstage am 19. September l. J. dargebrachten Glückwünsche.

Ein Schreiben von Dr. A. Friedlowsky in Kreisbach, in welchem derselbe im Namen der Frau Hofrathswitwe Auguste Hyrtl der kaiserl. Akademie für die Theilnahme an der Leichenfeier ihres verewigten Gatten und für die gleichzeitige Kranzspende herzlich dankt; — desgleichen ein Dankschreiben Ihrer Excellenz Frau von Helmholtz in Charlottenburg für das ihr aus Anlass des Ablebens ihres Gemals von der kaiserl. Akademie übersandte Beileidstelegramm.

Der Secretär legt das im Auftrage Sr. k. u. k. Hoheit des durchlauchtigsten Herrn Erzherzog Ludwig Salvator, Ehrenmitgliedes der kaiserl. Akademie, von der Buchdruckerei Heinrich Mercy in Prag übersendete Werk: »Die Liparischen Inseln. III. Lipari« vor.

Im Laufe der Ferien sind folgende Publicationen der Classe erschienen:

Sitzungsberichte, Bd. 103. (1894), Abtheilung I, Heft IV bis V (April—Mai); Abtheilung II. a., Heft III—V (März—Mai), Heft VI (Juni) und VII (Juli); Abtheilung III, Heft I—IV (Jänner bis April).

Monatshefte für Chemie, Bd. 15. (1894), Heft VI (Juni), Heft VII (Juli) und Heft VIII (August); — ferner das General-Register zu den Bänden I—X dieser Monatshefte.

Für die diesjährigen Wahlen sprechen ihren Dank aus, und zwar:

Die Herren Dr. J. Breuer in Wien, Prof. Dr. G. Goldschmiedt und Prof. Dr. H. Molisch in Prag für die Wahl zu inländischen correspondirenden Mitgliedern — und

Herr A. Auwers, ständiger Secretär der königl. Akademie der Wissenschaften in Berlin für die Wanl zum ausländischen correspondirenden Mitgliede.

Herr Dr. Sigm. Fuchs, Assistent am physiologischen Institute der k. k. Universität in Wien, dankt für die ihm zur Vollendung seiner Untersuchungen über den Erregungsvorgang in den marklosen Nervenfasern der Wirbellosen bewilligte Subvention.

Digitized by Google

Der Secretär berichtet, dass die im laufenden Jahre unter der wissenschaftlichen Leitung des Herrn k. und k. Hofrathes Director Steindachner auf S. M. Schiff »Pola« unternommenen geologischen Forschungen in den grossen Tiefen der Adria erfolgreich durchgeführt wurden und dass das Expeditionsschiff unter Commando des k. und k. Fregatten-Capitän Mörth nach neunwöchentlicher Fahrt am 1. August wieder glücklich in den Hafen von Pola eingelaufen ist; — ferner dass auch die im Monate Mai l. J. von Herrn Dr. K. Natterer auf S. M. Schiff »Taurus« ausgeführten chemischen Untersuchungen im Marmara-Meere ganz entsprechende Resultate ergeben haben.

Das c. M. Herr Prof. Dr. Hans Molisch an der k. k. deutschen Universität in Prag übersendet eine Arbeit: »Die mineralische Nahrung der Pilze« (I. Abhandlung).

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Über die allgemeinen Beziehungen zwischen endlichen Deformationen und den zugehörigen Spannungen in äolotropen und isotropen Substanzen« — und
2. »Über das Kriterion der Connexialität zweier Mittelpunktsflächen zweiter Ordnung«, beide vorgenannten Arbeiten von Prof. Dr. J. Finger an der k. k. technischen Hochschule in Wien.
3. »Bemerkungen über Wärmeleitung«, von P. C. Puschl, Stiftscapitular in Seitenstetten.
4. »Über die zeitweilig verloren gehende elektrische Durchlässigkeit (Leitungsfähigkeit) unserer Metalle für Ströme von ganz geringer Spannung«, von Dr. A. Vietrzycki, k. k. Bezirksarzt in Brzesko (Galizien).

Ferner legt der Secretär folgende behufs Wahrung der Priorität eingesendete versiegelte Schreiben vor:

1. Von Dr. Isidor Altschul, k. Bezirksarzt in Stretraia (Rumänien), mit der Aufschrift: »Zwei Abhandlungen. I. Über das chemische Verhältniss des schlagenden Wetters; II. Über constantes Licht durch Influenz-Elektricität«.

Digitized by Google

2. Von Herrn Gustav Hirsch in Wien, mit der Aufschrift: »Vindex«, angeblich ein Mittel gegen die Reblaus.
3. Von Herrn Franz Müller, Schulleiter in Siegenfeld (Niederösterreich), mit der Aufschrift: »Leseapparat«.
4. Von Herrn Oswald Liss, Bauingenieur in Wien, mit der Aufschrift: »Sempre avanti«. Der Inhalt betrifft angeblich einen neuen Eisenbahn-Oberbau.
5. Von Dr. Norbert Herz in Wien, mit der Aufschrift: »Physik 744«. Dasselbe enthält angeblich die Principien einer Lösung des Problems des lenkbaren Luftschiffes.
6. Von den Herren Franz B. Smolik und Emil Plechawski in Wien, mit der Aufschrift: »Karte der Eisenbahnrouten zur Ermittlung der Entfernungen beliebiger Stationsverbindungen«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Czernowitz: »Über die Bildung von Naphtoldithiocarbonsäuren« von Prof. Dr. R. Přibram und C. Glücksmann.

Herr J. Liznar, Adjunct der k. k. Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus, überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: »Die Vertheilung der erdmagnetischen Kraft in Österreich-Ungarn zur Epoche 1890·0 nach den in den Jahren 1889 bis 1894 im Auftrage der kaiserl. Akademie ausgeführten Messungen« (I. Theil).

Herr Dr. Sigm. Fuchs, Assistent am physiologischen Institute der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung: »Über den zeitlichen Verlauf des Erregungsvorganges im marklosen Nerven«.

Schliesslich überreicht der Secretär, Hofrath Director J. Hann, eine Abhandlung des Herrn Eduard Mazelle, Adjunct am astronomisch-meteorologischen Observatorium in Triest, unter dem Titel: »Beziehungen zwischen den mittleren und wahrscheinlichsten Werthen der Lufttemperatur«.

Digitized by Google

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Erzherzog Ludwig Salvator, Die Liparischen Inseln. III. »Lipari«, Prag, 1894; Folio.

Le Prince Albert Ier, Prince de Monaco, Résultats des Campagnes Scientifiques accomplie sur Son Yacht »l'Hirondelle«. Publiés sous la direction avec le concours du Baron Jules de Guerne, chargé des Travaux zoologiques à bord. Fascicule VII. Crustacés décapodes provenant des Campagnes 1886, 1887, 1888 par A. Milne-Edwards et E. L. Bouvier. Ière Partie. »Brachyures et Anomoures«. Imprimerie de Monaco, 1894; Folio.

Instituto Agronomico do Estado de São Paulo (Brazil) em Campinas, Relatorio Annual 1893. S. Paulo, 1894; 4°.

Liverpool Biological Society, Report upon the Fauna of Liverpool Bay. Vol. I. (with 10 plantes and 2 maps). London 1886; 8°. — Vol. II. (with 12 plantes and 1 chart). Liverpool, 1892; 8°.

Prinz W., Agrandissements des Photographies Lunaires. Publié sous les Auspices de M. E. Solvay. Observatoire Royal de Belgique. Partie d'un cliché obtenu au foyer du grand Réfracteur de Lick Observatory. Planche I. Agrandissement à 8 diametres; Planche II. Agrandissement à 24 diametres; Planche III. Agrandissement à 33 diametres.

Digitized by Google

Über die Bildung von α-Naphtoldithiocarbonsäure

von

Richard Přibram und **Carl Glücksmann.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Czernowitz.

Vor einiger Zeit[1] haben wir mitgetheilt, dass $KHCO_3$ oder $(NH_4)_2CO_3$ auch bei anhaltendem Erhitzen auf α-Naphtol nicht einwirken, dass dagegen bei Verwendung von K_2CS_3 die Reaction leicht stattfindet, indem eine Dithiocarbonsäure gebildet wird.

Dieselbe Säure wird auch bei der Einwirkung von Kaliumxanthogenat auf α-Naphtol erhalten, was mit den Erfahrungen von Lippmann und Fleissner[2] in Übereinstimmung steht, welche *o*-Oxychinolin, auch ein einwerthiges Phenol, mittelst Kaliumxanthogenat in eine Dithiocarbonsäure überführen konnten. Als völliges Analogon der Kolbe'schen Synthese kann diese letztere Reaction nicht aufgefasst werden, denn es gelang diesen Forschern nicht, eine directe Addition von CS_2 an *o*-Oxychinolinkalium herbeizuführen.

Der Umstand, dass nur bei Gegenwart von Alkohol eine Umsetzung stattfand, veranlasste Lippmann und Fleissner, die intermediäre Bildung von Kaliumxanthogenat bei der stattfindenden Reaction anzunehmen und dies war für sie die Veranlassung, sich bei allen ihren weiteren Untersuchungen des Kaliumxanthogenates als Ausgangsmaterial zu bedienen. Im

---

[1] Monatshefte *13*, S. 623.

[2] Monatshefte *9*, S. 296.

Digitized by Google

Gegensatze zu diesen Erfahrungen haben wir constatiren können, dass CS_2 schon bei einer Temperatur von 100° direct auf Kalium-α-naphtylat einwirkt.

Erhitzt man äquivalente Mengen von Kalium-α-naphtylat und CS_2 bis zu der erwähnten Temperatur in einem zugeschmolzenen Glasrohre, so verschwindet der CS_2 vollständig und es bildet sich die bisher unbekannte α-Naphtoldithiocarbonsäure.

Ob dabei nach Analogie der Versuche von G. Daccomo[1] zunächst das entsprechende Xanthogenat sich bildet, möge vorderhand dahin gestellt bleiben. Jedenfalls haben wir in α-Naphtol das erste Phenol kennen gelernt, welches mit Schwefelkohlenstoff in ganz analoger Weise reagirt, wie dies bei der Kolbe'schen Synthese mit Kohlensäure der Fall ist.

Daccomo gelang es nur nachzuweisen, dass bei der gegenseitigen Einwirkung von Phenolkalium und Schwefelkohlenstoff das entsprechende Xanthogenat

$$CS\begin{cases}OC_6H_5\\SK\end{cases}$$

gebildet wird. Dabei darf freilich nicht übersehen werden, dass die gleichzeitige Bildung der Dithiocarbonsäure

$$CS\begin{cases}C_6H_4OH\\SK\end{cases}$$

nicht ausgeschlossen ist, denn die Elementaranalyse kann hier, weil es sich um isomere Verbindungen handelt, keine genügenden Anhaltspunkte bieten.

Von der Vermuthung ausgehend, dass bei dieser Reaction sich eine, wenn auch geringe Menge von Dithiosalicylsäure bilde, haben wir die Versuche von Daccomo wiederholt und, da die Isolirung der etwa gebildeten Thiosäure Schwierigkeiten bieten musste, durch Entschwefelung des Reactionsproductes Salicylsäure zu gewinnen versucht, um so zu einem Rückschluss auf die Bildung der Dithiosäure zu gelangen. Der Ver-

[1] Ann. Chim. i Pharmacol. 1882, *16*, S 129.

Digitized by Google

such fiel durchaus negativ aus; weder Salicylsäure noch das Vorhandensein einer anderen Oxybenzoësäure, noch einer Säure überhaupt konnte nachgewiesen werden.

I. Verhalten von α-Naphtol zu Kaliumthiocarbonat.

Je 20 *g* α-Naphtol wurden mit je 30 *g* Kaliumthiocarbonat im zugeschmolzenen Rohre bei 125—130° so lange erhitzt, bis nach dem Erkalten des Rohres nur noch geringe Mengen unveränderten, auskrystallisirten α-Naphtols sich zeigten. Die Substanz färbte sich dabei dunkelrothbraun. Beim Öffnen der Röhren war starker Druck und das Entweichen von Schwefelwasserstoff bemerkbar.

Der Rohrinhalt wurde in Wasser aufgenommen, abfiltrirt und zum Zwecke der Zerlegung des gebildeten Kaliumsalzes der Dithiosäure mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Man erhält dabei die gebildete Dithiosäure neben unverändertem α-Naphtol zunächst in orangefärbigen Flocken.

Behufs Abtrennung des α-Naphtols wurde der Niederschlag in Natronlauge gelöst und in die Lösung Kohlendioxyd bis zur völligen Sättigung eingeleitet, wodurch das α-Naphtol gefällt wurde. Durch Ausschütteln mit Äther konnte dasselbe der wässerigen Lösung allmälig vollständig entzogen werden. Durch wiederholtes Ausfällen der Thiosäure, Lösen des Niederschlags in Natronlauge, Behandlung mit Kohlendioxyd und Ausschütteln mit Äther gelang es schliesslich, die letzten Spuren von anhängendem α-Naphtol und gleichzeitig auch den grössten Theil der anhaftenden harzartigen, dunkel gefärbten Verunreinigungen zu entfernen.

Eine weitere Reinigung konnte dadurch erzielt werden, dass man die Säure in Na_2CO_3 löste, die Verunreinigungen mit Kohlendioxyd fällte und das Filtrat mit Schwefelsäure behandelte, wodurch die Säure wieder ausgeschieden wurde.

Dieselbe konnte, nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation, schliesslich in Form eines dunkelgelben Pulvers isolirt werden, welches bei 110° unter Zersetzung und Schwärzung schmolz.

Die Elementaranalyse führte zu folgenden Zahlen:

Digitized by Google

I. 0·3025 *g* gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 0·6633 *g* Kohlensäure und 0·0952 *g* Wasser.

II. 0·3917 *g* nach Carius bei 160° mit Salpetersäure zersetzt, lieferten eine Flüssigkeit, aus der mit $BaCl_2$ 0·839 *g* $BaSO_4$ gefällt wurden.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_8OS_2$
	I	II	
C	59·71	—	60·0
H	3·40	—	3·6
S	—	29·4	29·1

Die gereinigte Säure löst sich in Alkalien mit rother Farbe auf und ist in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol nur spurenweise löslich.

Die Lösung des Natriumsalzes wird durch lösliche Salze der Schwermetalle gelbroth, rothviolett oder braun gefällt. Gegen Natriumnitroprussid verhält sich die Säure analog der Resorcindithiocarbonsäure. Die bis zur Farblosigkeit verdünnte ammoniakalische Nickellösung (Mermet'sches Reagens) wird durch eine ammoniakalische Lösung der Säure intensiv grün gefärbt. Diese Reaction ist äusserst scharf. Eine durch KOH bewirkte Lösung der Dithiosäure färbt die durch Verdünnen farblos gewordene Nickellösung rothbraun.

Hält man den früher angegebenen Weg der Darstellung der α-Naphtoldithiocarbonsäure ein, so beträgt die Ausbeute gegen 10%. Wir haben uns jedoch überzeugt, dass es nicht unbedingt nöthig ist, unter Druck zu arbeiten und dass man, freilich mit einem kleinen Verlust an Ausbeute, die Darstellung der Säure auch so bewerkstelligen kann, dass man α-Naphtol mit der $1\frac{1}{2}$ bis 2 fachen Menge Kaliumthiocarbonat am Rückflusskühler erhitzt.

Wiewohl es nach den Erfahrungen, die bisher über die Bildung der Oxycarbonsäuren, beziehungsweise Thiocarbonsäuren vorliegen, von vorneherein wahrscheinlich war, dass sich bei der beschriebenen Reaction eine α-Naphtolcarbonsäure gebildet habe, war doch auch die Entstehung anderer isomerer

Digitized by Google

Säuren möglich und es erschien desshalb geboten, die Natur der erhaltenen Verbindung durch einen besonderen Versuch festzustellen. Der beste Weg zur Entscheidung dieser Frage blieb die Entschwefelung der Thiosäure und die Überführung in die entsprechende Oxycarbonsäure.

Zu diesem Behufe wurde ein Theil der Thiosäure in der sechsfachen Menge einer 60% Ätzkalilösung aufgelöst und die Lösung in einer Nickelschale im Sandbade erhitzt. Bei ungefähr 125° ging die ursprünglich dunkelrothbraune Farbe der Lösung in lichtbraun über; gleichzeitig wurde die Flüssigkeit von ausgeschiedenen körnigen Krystallen durchsetzt. Zum Behufe der Beendigung der Reaction steigerte man die Temperatur noch bis etwa 135°.

Das etwas abgekühlte Reactionsproduct wurde nunmehr in die zehnfache Menge destillirten Wassers eingetragen, wobei sich jedoch nicht alles auflöste. Die Schwerlöslichkeit des gebildeten Kaliumsalzes erleichtert die Reinigung wesentlich.

Die durch verdünnte Schwefelsäure aus dem Kaliumsalz isolirte Säure ist in Wasser schwer löslich. Dieselbe wurde zum Zwecke der Reinigung in Ammoniak aufgelöst, die Lösung mit Bariumchlorid versetzt, wobei sich das in der Kälte schwer lösliche Bariumsalz abscheidet. Dieses geht beim Erhitzen der Flüssigkeit in Lösung und kann von den ungelöst bleibenden Verunreinigungen durch Abfiltriren getrennt werden. Behufs weiterer Reinigung wurde das Filtrat mit Thierkohle gekocht und abermals filtrirt. Verdünnte Salzsäure erzeugte in diesem Filtrate einen nahezu weissen Niederschlag, welcher aus seiner alkoholischen Lösung in Krystallen erhalten werden konnte.

Man gelangt auf diesem kleinen Umwege zu einem viel reineren Producte, als wenn man, wie dies Eller[1] und Schäfer[2] empfehlen, das Rohproduct durch directes Umkrystallisiren aus Alkohol oder Äther zu reinigen versucht.

Versuche, durch fractionirte Fällungen das Vorhandensein einer zweiten Säure nachzuweisen, ergaben durchwegs ein negatives Resultat. Sämmtliche Partien der gereinigten Säure

[1] Ann. d. Chem. *152*, 275.
[2] Ann. d. Chem. *152*, 279.

Digitized by Google

zeigten denselben Schmelzpunkt 186—187° C. Das Kaliumsalz gab die für die α-Naphtolcarbonsäure charakteristische blaue Färbung mit Eisenchlorid.

Danach kann es keinem Zweifel unterliegen, dass die entschwefelte Säure mit der von Eller durch Gegenwirkung von Natrium, α-Naphtol und Kohlendioxyd, sowie mit der von Schmidt und Burkard[1] durch Einwirkung flüssiger Kohlensäure auf α-Naphtolnatrium erhaltenen α-Naphtolcarbonsäure identisch ist.

II. Verhalten von α-Naphtol zu Kaliumxanthogenat.

Je 50 *g* α-Naphtol wurden in der von Lippmann und Fleissner angegebenen Weise in einem dickwandigen Kolben mit je 55 *g* frisch bereiteten Kaliumxanthogenates und etwas absolutem Alkohol zu einem Brei angerührt. Der Kolben wurde mit Kork verschlossen in der Art, wie es bei Champagnerflaschen üblich ist, mit Draht überbunden und im Wasserbade etwa 16 Stunden erhitzt, wobei sich der Kolbeninhalt intensiv roth färbte.

Die Abscheidung der gebildeten Dithiocarbonsäure aus dem Kaliumsalz, sowie deren Reinigung erfolgte in der Art, wie es früher beschrieben wurde. Es möge bemerkt werden, dass auch die so gewonnene Dithiosäure durch Entschwefeln mit KOH in eine Oxysäure übergeführt werden konnte, welche den Schmelzpunkt und alle charakteristischen Reactionen der α-Naphtolcarbonsäure ergab.

Während bei der Einwirkung von Kaliumthiocarbonat nur gegen 10% Dithiocarbonsäure erhalten wurde, ist bei der Verwendung von Kaliumxanthogenat die Ausbeute eine viel bessere, indem gegen 70% des angewandten Naphtols in Dithiocarbonsäure übergeführt werden.

III. Verhalten von α-Naphtol gegen Schwefelkohlenstoff.

Zum Behufe des Studiums dieser Reaction wurde zunächst Kaliumnaphtylat in der Art bereitet, dass reines, von Carbonat freies Ätzkali rasch gepulvert, mit α-Naphtol in äquimolecularem

[1] Ber. d. chem. Ges. *20*, S. 2699.

Digitized by Google

Verhältnisse innig gemengt und in einer Porzellanschale auf dem Sandbade zu einer homogenen Masse geschmolzen wurde. Dabei nahm das Naphtylat eine dunkelbraune Farbe an.

Mit der noch heissen, flüssigen Masse wurden die Druckflaschen beschickt, nach dem Erkalten die dem Kaliumnaphtylat entsprechende Menge gereinigten Schwefelkohlenstoffs zugefügt, die Druckflasche in der früher erwähnten Weise verschlossen und im Wasserbade erhitzt. Schon nach kurzer Zeit konnte man bemerken, dass die dunkle Färbung sich etwas aufhellte und die ganze Masse eine gleichmässig rothe Farbe annahm; nach ungefähr zwölfstündigem Erhitzen war der ganze Schwefelkohlenstoff gebunden und die Reaction beendet. Nach dem Erkalten wurde das Reactionsproduct in Wasser aufgenommen. Die gebildete Dithiocarbonsäure konnte mit verdünnter Schwefelsäure direct abgeschieden und die Reinigung in der früher angeführten Weise vorgenommen werden. Auch hier führte die Entschwefelung zu der mehrfach erwähnten α-Naphtolcarbonsäure.

Wie die vorliegenden Versuche ergeben, tritt α-Naphtol sowohl mit Kaliumxanthogenat, als auch direct mit Schwefelkohlenstoff leicht in Reaction. Es ist nun bemerkenswerth, dass Schwefelkohlenstoff sich zu Resorcin und *o*-Oxychinolin nicht addirt, während mit Kaliumxanthogenat aus diesen beiden Körpern ohne Schwierigkeit die entsprechenden Dithiocarbonsäuren erhalten werden können. Anderseits haben Daccomo's Untersuchungen die Thatsache der Wechselwirkung von Phenol und Schwefelkohlenstoff festgestellt, während besondere Versuche, die wir in dieser Richtung unternahmen, lehrten, dass Kaliumxanthogenat auf Phenol ohne Einwirkung bleibt.

Versucht man nun eine Vorstellung zu gewinnen, in welcher Weise die in dem Vorangehenden erwähnte Reaction zwischen Schwefelkohlenstoff und α-Naphtol sich vollzieht, so gelangt man zunächst zu der Vermuthung, dass als intermediäres Product ein Naphtolxanthogenat gebildet wird. Es wäre von grossem Interesse gewesen, das Vorhandensein dieser Substanz in dem Reactionsproduct nachzuweisen, und wir haben es nicht unterlassen, in dieser Beziehung mannigfache

Digitized by Google

Versuche anzustellen. Indess ist bisher eine Isolirung nicht gelungen, was auch verständlich wird, wenn man erwägt, dass das Naphtylxanthogenat eine sehr leicht zersetzbare Substanz sein dürfte und wenn man der Schwierigkeiten gedenkt, welche Schmidt[1] bei der Darstellung des reinen Kaliumphenylcarbonates gefunden hat.

Schmidt hat bekanntlich bei der Erklärung der Kolbe'schen Salicylsäuresynthese die Vermuthung ausgesprochen, dass hiebei als intermediäres Product Phenylcarbonat auftritt, welches sich weiter zu Salicylsäure umlagert. Überträgt man diese Vorstellung auf den Vorgang bei der Bildung von Dithiocarbonsäuren unter Vermittlung von Schwefelkohlenstoff, welcher ja zweifellos Analogien aufweist, so bleibt es unentschieden, ob der Phenylrest vermittelst eines Sauerstoffatomes, wie dies Lippmann und Fleissner annehmen, oder aber vermittelst eines Schwefelatomes an den Kohlenstoff der CS_2-Gruppe gebunden ist. Die Versuche von Daccomo, welcher dem Reactionsproducte zwischen Kaliumphenylat und Schwefelkohlenstoff die Formel

$$CS\begin{matrix}OC_6H_5\\SK\end{matrix}$$

gibt, machen es wahrscheinlich, dass die von Lippmann und Fleissner bezüglich der Bildung der Dithiooxychinolinsäure gegebenen Gleichungen

$$KOC_9H_6N + CS_2 = KOCS_2C_9H_6N$$
$$KOCS_2C_9H_6N = HOC_9H_5NCS_2K$$

keine richtige Interpretation des Processes bilden, und wir sind eher geneigt, die Bildung der Dithio-α-Naphtholsäure in nachstehender Weise zu versinnlichen:

$$KO—C_{10}H_7 + CS_2 = \begin{matrix}S\\KS\end{matrix}\!\!\rangle C—O.C_{10}H_7$$

$$\begin{matrix}S\\KS\end{matrix}\!\!\rangle C—OC_{10}H_7 = \begin{matrix}S\\KS\end{matrix}\!\!\rangle C—C_{10}H_6—OH$$

[1] Journ. f. prakt. Chem. N. F. *31*, S. 405.

Digitized by Google

XXI. SITZUNG VOM 18. OCTOBER 1894.

Se. Excellenz der Herr Curator-Stellvertreter übermittelt einen Abdruck der Regierungsvorlage des Staatsvoranschlages für das Jahr 1894, Capitel IX, »Ministerium für Cultus und Unterricht«, Abtheilung *A*, *B*, *C* und *D*, ferner ein Exemplar des Finanzgesetzes vom 29. Mai 1894, mit dem Beifügen, dass die ordentlichen, sowie die ausserordentlichen Ausgaben der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften unverändert nach der Regierungsvorlage des Staatsvoranschlages genehmigt worden sind.

Das k. k. Ministerium für Cultus und Unterricht übermittelt ein im Wege des k. italienischen Ministeriums des Äussern für die kaiserl. Akademie eingelangtes Exemplar des IV. Bandes des Werkes: »Le Opere di Galileo Galilei«.

Herr Prof. Dr. V. Uhlig in Prag dankt für seine Wahl zum inländischen correspondirenden Mitgliede dieser Classe.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. C. Freiherr v. Ettingshausen in Graz übersendet eine Abhandlung für die Denkschriften, betitelt: »Beiträge zur Kenntniss der Kreideflora Australiens«.

Herr Regierungsrath emerit. Prof. J. Luksch übersendet den in Gemeinschaft mit Prof. J. Wolf an der k. k. Marine-Akademie in Fiume verfassten Bericht über die auf der IV. Reise S. M. Schiffes »Pola« im Jahre 1893 ausgeführten physikalischen Untersuchungen im östlichen Mittelmeer und im Ägäischen Meer.

Digitized by Google

Herr Stefan v. Heinrich in Wien übermittelt ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität mit der Aufschrift: »Über Kräfte im Raume«.

Das w. M. Herr Prof. A. Schrauf überreicht eine im mineralogischen Museum der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit des Herrn Dr. P. Philipp Heberdey, Capitularpriester des Stiftes Schotten in Wien, unter dem Titel: »Krystallmessungen«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Le Opere di Galileo Galilei. Edizione nazionale sotto gli auspicii Sua Maestà il Re d'Italia. Vol. IV. Firenze 1894; 4°.

Berard, E., Trois ans de séjour à la Clinique Ophthalmologique Universitaire de M. le Professeur Fuchs à Vienne. Rapport adressé à M. le Ministre de l'Intérieur et de l'Instruction publique. Bruxelles, 1892; 8°.

Digitized by Google

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIII. BAND. IX. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

XXII. SITZUNG VOM 2. NOVEMBER 1894.

Der Secretär legt das erschienene Heft VI—VII (Juni und Juli 1894), Abtheilung I und das Heft VI—VII (Juni und Juli 1894), Abtheilung II. b. des 103. Bandes der Sitzungsberichte vor.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht eine im I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien von den Herren J. Herzig und H. Meyer ausgeführte Untersuchung: »Über den Nachweis und die Bestimmung des am Stickstoff gebundenen Alkyls«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. C. Claus überreicht für die Publicationen der Tiefseeforschungen in den Denkschriften eine von Herrn Anton König in Wien ausgeführte Untersuchung, betitelt: »Die Sergestiden des östlichen Mittelmeeres, gesammelt in den Jahren 1890, 1891, 1892 und 1893«.

Herr Dr. Wilh. Trabert in Wien überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: »Zur Theorie der elektrischen Erscheinungen unserer Atmosphäre«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Museo de la Plata, Anales, T. I (1890—1891); Seccion Geologica y Mineralogica. P. I (1892); Seccion de Arqueologia. P. II y III (1892); Seccion de Historia General (Fotografía). P. I (1892); Seccion Zoologica. P. I (1893); Paleontología Argentina (1893). La Plata; Folio. — Revista, T. I (1890—1891); T. II (1891); T. III (1892); T. IV (1893). La Plata; 8°.

Digitized by Google

Über den Nachweis und die Bestimmung des an Stickstoff gebundenen Alkyls

von

J. Herzig und **H. Meyer.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Mit 4 Textfiguren.)

Dem Bedürfniss nach einer einfachen quantitativen Methode zur Bestimmung des am Stickstoff gebundenen Alkyls glaubten wir dadurch entsprochen zu haben, dass wir zeigten,[1] dass die Hydrojodide derjenigen Basen, welche ein Alkyl am Stickstoff besitzen, sich immer beim Erhitzen so zersetzen, dass Jodalkyl und die alkylfreie Base oder deren Zersetzungsproducte entstehen. An einigen Beispielen konnten wir nachweisen, dass die Zersetzung nahezu quantitativ in diesem Sinne verläuft und dass man das Jodalkyl nach Zeisel bestimmen kann. Wir haben uns vorbehalten, die Brauchbarkeit dieses Verfahrens genau zu erproben und haben ausserdem die Hoffnung ausgesprochen, dass es uns gelingen werde die Methode derart auszuarbeiten, dass es möglich sein wird, auch mehrere Methylgruppen neben einander und weiterhin bei derselben Menge Substanz Methoxyl- neben Methylgruppen genau zu bestimmen. Glücklicherweise war es möglich unser Programm voll und ganz durchzuführen, und wir wollen daher die Methode, wie sie jetzt zur Anwendung kommt, ausführlich beschreiben. Diese Schilderung soll in drei Theile zerfallen, und jedem Abschnitt werden sich die betreffenden Beleganalysen anschliessen. In Abschnitt I soll

[1] Ber. der deutschen chem. Gesellsch., XXVII, S. 319 f.

Digitized by Google

die Methode im Allgemeinen betrachtet werden, in II werden die Modificationen angegeben, welche in dem Falle platzgreifen, wenn mehrere Alkylgruppen vorhanden sind, und endlich soll in Abschnitt III die Methode der gleichzeitigen Methoxyl- und Methylbestimmung[1] besprochen werden.

Abschnitt I.

Der Apparat, den wir zur Methylbestimmung anwenden, unterscheidet sich von dem bekannten Zeisel'schen oder dem von Benedikt angegebenen nur durch die Form des Gefässes, in welchem die Substanz erhitzt wird. Dasselbe besteht, wie die Fig. 1 zeigt, aus zwei Kölbchen, *a* und *b*, welche mit einander verbunden sind, und einem Aufsatz *c*. Die Substanz (freie Base oder Jodhydrat) wird in das Kölbchen *a* hineingewogen und mit so viel Jodwasserstoffsäure übergossen, dass dieselbe aus dem Doppelkölbchen vertrieben und im Aufsatzrohr angesammelt bis zur Linie *de* reichen soll, so dass die abströmende Kohlensäure durch die Jodwasserstoffsäure streichen muss. Ausserdem wird noch etwa die fünf- bis sechsfache Menge der Substanz an festem Jodammonium hinzugefügt. Das Aufsatzrohr *c* wird unmittelbar an den Kühler des Zeisel'schen Apparates in der ursprünglichen oder modificirten Form angebracht und mittelst des in das Kölbchen *a* hineinragenden Röhrchens durch den ganzen Apparat Kohlensäure geleitet. Zur grösseren Vorsicht haben wir nur noch den amorphen Phosphor im Kaliapparate, anstatt wie bei Zeisel mit destillirtem Wasser, mit verdünnter

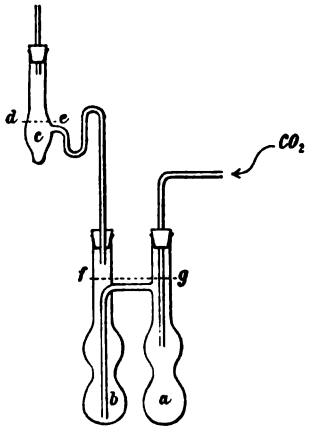


Fig. 1 ($^1/_5$ n. Gr.).

[1] Von der ursprünglichen Bezeichnung Zeisel's abgehend, spricht man jetzt öfters von der Methylbestimmung und der Methylzahl. Wir möchten vorschlagen, zum alten Namen zurückzukehren und den terminus »Methyl« für das Alkyl am Stickstoff anzuwenden.

Digitized by Google

Schwefelsäure (1 : 10) aufgeschlemmt. Ausserdem haben wir das Kölbchen *b* in der Regel mit ausgeglühtem Asbest gefüllt.

Das Erhitzen haben wir in einem durch eine Wand in zwei Kammern getheilten Sandbad aus Kupfer mit einem Boden aus Eisenblech vorgenommen, welches derart gebaut war, dass das Doppelkölbchen bis zur Linie *fg* im Sand stecken konnte. Zuerst wird die eine Kammer, in welcher Kölbchen *a* sich befindet, erhitzt, während durch den Apparat ein Strom von Kohlensäure streicht. Die in *d* befindliche überschüssige Jodwasserstoffsäure destillirt in das Kölbchen *b*, zum Theil aber gleich in das Aufsatzröhrchen *c*. Nach und nach wird dann auch die zweite Kammer mit Sand gefüllt und so auch *b* direct erhitzt. Die Jodwasserstoffsäure sammelt sich sehr bald ganz im Aufsatzrohr *c* an, so dass die Kohlensäure durch die Jodwasserstoffsäure glucksen muss und etwa mitgerissene, noch nicht ganz zersetzte basische Producte zurückgehalten werden. Kurze Zeit, nachdem die Jodwasserstoffsäure das Doppelkölbchen verlassen hat, beginnt sich auch die Silberlösung zu trüben, und von da ab ist die Manipulation genau dieselbe wie bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel.

Den Kohlensäurestrom haben wir in der Regel etwas rascher durchstreichen lassen als bei der gewöhnlichen Methoxylbestimmung, um das Jodalkyl rasch zu entfernen und so eine etwaige Wanderung des Alkyls in den Kern zu vermeiden.

Den Silberniederschlag haben wir sehr häufig blendend weiss erhalten, und auch die darüber stehende Silberlösung war oft ganz klar und nahezu ungefärbt. Es sind aber auch Fälle vorgekommen, wo der Niederschlag grau und die Lösung gefärbt war, ohne dass das Resultat deshalb besonders schlecht ausgefallen wäre.

Es ist sehr wichtig, die Zersetzung bei möglichst niederer Temperatur vor sich gehen zu lassen. Wir haben deshalb in das Sandbad ein Thermometer gesteckt und sind im Maximum 40° über den Punkt gegangen, bei welchem die erste Trübung sich gezeigt hat.

Wenn wir in dieser Abhandlung von den Zersetzungstemperaturen sprechen, so ist es ganz klar und selbstverständlich, dass wir ihnen nur einen Werth als Vergleichstempera-

Digitized by Google

turen beimessen. Als solche sind sie aber zu verwerthen, weil wir immer dasselbe Sandbad, dieselben Brenner benützt haben, und weil ausserdem das Thermometer immer nur bis zu einer bestimmten Marke in den Sand gesteckt wurde.

Wir lassen nun einige Analysen als Belege folgen, bei denen wir die Provenienz der Präparate angeben wollen. Die ohne Angabe der Herkunft vorkommenden sind von uns selbst dargestellt.

Eine Reihe von Fachgenossen war so liebenswürdig, uns durch Übersendung von Präparaten in unserer Arbeit zu fördern. Wir erfüllen eine uns sehr angenehme Pflicht, wenn wir diesen Herren unseren besten Dank abstatten.

I. Atropin (Merck). Temperatur 240—270°.

0·2238 *g* bei 100° getrocknet, gaben 0·1573 *g* Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet
CH_3	4·48	5·18

II. Nicotin (Dr. Blau). Temperatur 250—280°.

0·3125 *g* trocken gaben 0·4183 *g* Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet
CH_3	8·53	9·25

III. Octohydronicotin[1] (Dr. Blau). Temperatur 240 bis 270°.

0·1995 *g* trocken gaben 0·2709 *g* Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet
CH_3	8·65	8·82

IV. Hexahydronicotin[1] (Dr. Blau). Temperatur 220 bis 260°.

0·3080 *g* trocken gaben 0·4477 *g* Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet
CH_3	9·25	8·93

[1] Berl. Ber., XXVII, 2535.

Digitized by Google

V. Metanicotin[1] (Prof. Pinner). Temperatur 250—280°.

0·4505 *g* trocken gaben 0·5941 *g* Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet
CH_3	8·42	9·25

VI. Jodäthylpyridin. Temperatur 250—270°.

0·2200 *g* über H_2SO_4 getrocknet, gaben 0·2050 *g* Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet
C_2H_5	11·49	12·34

VII. Jodäthylchinolin. Temperatur 250—270°.

0·3245 *g* über H_2SO_4 getrocknet, gaben 0·2470 *g* Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet
C_2H_5	10·17	9·37

VIII. Jodmethylisochinolin. Temperatur 240—270°.

0·3725 *g* über H_2SO_4 getrocknet, gaben 0·2856 *g* Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet
CH_3	4·89	5·53

IX. Äthylbetaïn der Picolinsäure. Temperatur 170 bis 210°.

0·1807 *g* über H_2SO_4 getrocknet, gaben 0·2689 *g* Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet
C_2H_5	18·26	19·11

X. Antipyrin. Temperatur 230—260°.

0·3030 *g* über H_2SO_4 getrocknet, gaben 0·3976 *g* Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet
CH_3	8·35	7·88

XI. Tolypyrin. Temperatur 230—260°.

0·3587 *g* über H_2SO_4 getrocknet, gaben 0·4525 *g* Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet
CH_3	8·04	7·42

[1] Berl. Ber., XXVII, S. 1053 ff. Durch diese Bestimmung ist, nebenbei bemerkt, die Möglichkeit eines Hexahydrodipyridyls ausgeschlossen.

Digitized by Google

XII. Granatonin (Pseudopelletierin) (Prof. Ciamician). Temperatur 270—300°.

0·2830 *g* über H_2SO_4 getrocknet, gaben 0·4719 *g* Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet
CH_3	10·64	9·98

XIII. Methylphenylhydrazin unsymm. (Prof. Knorr). Temperatur 250—280°.

0·2332 *g* trocken gaben 0·4228 *g* Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet
CH_3	11·57	12·29

XIV. Kreatin. Temperatur 210—250°.

0·3285 *g* bei 100° getrocknet, gaben 0·6009 *g* Jodsilber.

Gefunden	Berechnet
11·67	11·45

XV. Trimethyldihydrochinolinjodhydrat (Prof. Ciamician). Temperatur 220—250°.

0·3884 *g* lufttrocken gaben 0·3556 *g* Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet
CH_3	5·84[1]	4·99

Abschnitt II.

Verfährt man bei der Methylbestimmung wie oben beschrieben, so wird man im Allgemeinen bei Körpern, die mehr als Ein Alkyl enthalten, sofort beim erstenmal viel mehr Jodsilber erhalten als Einem Alkylrest entsprechen würde. Sonst verhalten sich aber die Körper in Bezug auf die leichte Abspaltbarkeit der Alkyle sehr verschieden. So haben wir z. B. im Doppelkolben ohne Zusatz von Jodammonium beim Dimethylanilin mit einem Schlage beide Alkylgruppen erhalten, während unter denselben Bedingungen Caffeïn nur wenig mehr als Eine Methylgruppe abspaltet.

Bei der für alle Körper anwendbaren Methode kann man folgendermassen vorgehen. Man erhitzt, wie oben bereits beschrieben, die Substanz im Doppelkölbchen, nachdem man ausser der Jodwasserstoffsäure in *a* die zehnfache und in *b*

[1] Ohne Zusatz von Jodammonium.

Digitized by Google

die fünffache Menge der Substanz an Jodammonium eingefüllt hat. Ist dann die erste Operation beendigt, so lässt man den ganzen Apparat im Kohlensäurestrom erkalten. Darauf wird der Stöpsel zwischen Aufsatzrohr und Kühler gelüftet und so der Doppelkolben sammt Aufsatzrohr abgenommen. Durch Neigen kann man die im Aufsatz befindliche Jodwasserstoffsäure in den Kolben *b* zurückleeren, und von da wird sie direct nach *a* hinübergesaugt. Nun befindet sich der ganze Apparat, wenn man ausserdem frische Silberlösung vorlegt, genau in dem Zustand wie bei Beginn des Versuches überhaupt, und man kann daher die Zersetzung zum zweitenmal vor sich gehen lassen. Ist die zweite Zersetzung fertig, so kann sich das Spiel wiederholen, und zwar so lange, bis die Menge des gebildeten Jodsilbers so gering ist, dass das daraus berechnete Alkyl innerhalb der Fehlergrenzen der Methode fällt.

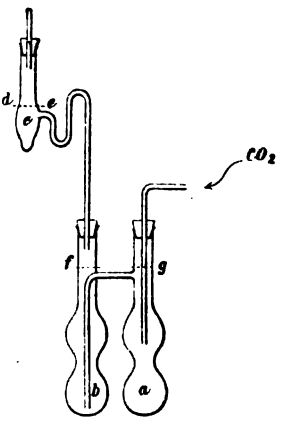


Fig. 2 ($^1/_5$ n. Gr.).

Bei einiger Übung dauert eine ganze Zersetzung ungefähr zwei Stunden und nachdem weiter fast nie mehr als drei Operationen nothwendig sind, so ist die Bestimmung bis zum Filtriren des Jodsilbers in sechs Stunden gemacht, auch wenn drei oder vier Alkyle in dem Körper vorhanden sind.

Wir haben die Analyse dann als beendet betrachtet, wenn das aus dem Jodsilber gerechnete Alkyl weniger als 0·6% der Substanz war.

Wir wollen nun auch hier einige Beleganalysen anführen.

I. Dimethylanilin. Temperatur 210—240°.

I. 0·1890 *g* gaben 0·7076 *g* Jodsilber.
II. 0·3306 » 1·2055 »

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
$2\,CH_3$.....	23·89	23·27[1]	24·79

[1] Ohne Zusatz von Jodammonium.

Digitized by Google

II. Caffeïn (Merck). Temperatur 230—270°.

0·2038 *g* bei 100° getrocknet, gaben 0·7077 *g* Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet
$3\,CH_3$.....	22·16	23·19

III. Theobromin (Merck). Temperatur 230—270°.

0·4082 *g* bei 100 *g* getrocknet, gaben 1·0413 *g* Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet
$2\,CH_3$.....	16·28	16·67

IV. Trimethylphenylammoniumjodid. Temperatur 200—240°.

I. 0·2957 *g* über H_2SO_4 getrocknet, gaben 0·7660 *g* Jodsilber.
II. 0·2805 » » » » 0·7297 »

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
$3\,CH_3$.....	16·53	16·60	17·10

V. Tetramethylammoniumjodid (Kahlbaum). Temperatur 270—310°.

0·2582 *g* über H_2SO_4 getrocknet, gaben 1·1892 *g* Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet
$4\,CH_3$.....	29·39	29·98

VI. Tetrahydrotrimethylchinolinjodmethylat (Prof. Ciamician). Temperatur 230—270°.

0·3065 *g* lufttrocken gaben 0·4441 *g* Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet
$2\,CH_3$.....	9·24[1]	9·40

Um eine Idee von dem quantitativen Gang der einzelnen Zersetzungen zu bekommen, haben wir manche der vorerwähnten Bestimmungen derart gemacht, dass wir das bei jeder Operation gewonnene Jodsilber getrennt bestimmt haben. Einige von diesen Zahlen wollen wir, da sie instructiv sind, hier anführen. So setzen sich z. B. die unter II beim Caffeïn gefundenen 22·07% CH_3 folgendermassen zusammen. Bei der

[1] Diese Versuche wurden mit einem sehr geringen Zusatz von Jodammonium ausgeführt (1 Theil Substanz auf 1 Theil NH_4J).

Digitized by Google

ersten Zersetzung 18·82, bei der zweiten 2·60, bei der dritten 0·66, und bei der vierten wurde das Jodsilber als unwägbar vernachlässigt. Desgleichen setzt sich die Zahl 15·85 unter III beim Theobromin zusammen aus 13·39, 1·80 und 0·66.

Bestimmung der Alkylgruppen nach einander.

Da unsere Methode es ermöglicht, eine Reihe von Alkylgruppen zusammen zu bestimmen, so hat die in der Aufschrift genannte Bestimmungsart nur theoretisches Interesse, und zwar schon deshalb, weil sie nur in ganz vereinzelten Fällen ausführbar sein wird. Wenn wir anstatt des Doppelkolbens ein Gefäss von der beifolgenden Gestalt angewendet haben, das nur bis über die zweite Kugel (*a*, *b*) in Sand gesteckt wurde, ist es uns gelungen, mit derselben Menge Jodwasserstoff die Methylgruppen des Caffeïns und Theobromins eine nach der anderen successive zu bestimmen, indem wir die Jodwasserstoffsäure nach jeder Operation zurückfliessen liessen.[1] Die Bedingungen sind derart gewählt, dass die Jodwasserstoffsäure sehr rasch aus dem Bereiche ihrer Wirksamkeit kommt, und so bleibt immer nur ein Salz mit Einem Jod übrig, welches Ein Jodalkyl liefert.

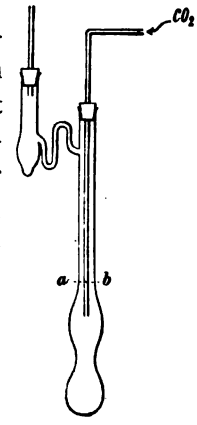


Fig. 3 ($^1/_5$ n. Gr.).

Caffeïn.

Versuch I. 0·3918*g* bei 100° getrocknet, gaben bei der

1. Operation	0·4592*g* AgJ	=	7·47%	CH_3
2. »	0·4289 »	=	6·98	»
3. »	0·4304 »	=	7·01	»

Versuch II. 0·5021*g* bei 100° getrocknet, gaben bei der

1. Operation	0·6105*g* AgJ	=	7·76%	CH_3
2. »	0·5720 »	=	7·27	»
3. »	0·5527 »	=	7·02	»

	Gefunden						Berechnet
CH_3	7·47	6·98	7·1	7·76	7·27	7·02	7·73

[1] Beim dritten Male haben wir auch etwas Jodammonium hinzugefügt.

Digitized by Google

Theobromin.

0·4692 *g* bei 100° getrocknet, gaben bei der

1. Operation 0·5538 *g* Jodsilber = 7·53% CH_3
2. » 0·5736 » = 7·80 »

	Gefunden	Berechnet
CH_3	7·53; 7·80	8·34

Aus dieser Zusammenstellung ist zu ersehen, dass hier die Salzbildung und successive Abspaltung von Jodalkyl sehr regelmässig vor sich gehen muss, da sonst die Übereinstimmung zwischen den gerechneten und gefundenen Zahlen unmöglich wäre. Diese Art der Abspaltung wird nur bei schwach basischen Verbindungen anwendbar sein und hat daher, wie bereits gesagt, kein praktisches Interesse. Sie kann uns aber in manchen Fällen einen Einblick in die Basicitätsverhältnisse und in die Art der Salzbildung gewähren, und aus diesem Grunde wollten wir diese Methode nicht unerwähnt lassen.

Abschnitt III.

Handelt es sich um die Methylbestimmung bei einem Körper, der zugleich Methoxylgruppen enthält, so kann man, wenn das Hydrojodid der Base zur Verfügung steht, dasselbe direct im Doppelkolben ohne jeden Zusatz im Sandbad erhitzen. Eine derartige Bestimmung haben wir z. B. beim Cocaïnum hydrojodicum (Merck) unternommen, und zwar mit folgendem Resultate.

0·3729 *g* lufttrocken gaben 0·1786 *g* Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet
CH_3	3·07	3·4

Allgemein anwendbar und besser ist die Methode, bei der mit derselben Substanz die Methoxyl- und die Methylbestimmung gemacht wird. Die Manipulation ist eine höchst einfache. In dem Kölbchen *a* überschichtet man die Substanz mit der bei der Methoxylbestimmung üblichen Menge (10 cm^3) Jodwasser-

Digitized by Google

stoffsäure. Das Kölbchen *a* wird im Glycerin- oder Ölbad erhitzt, und zwar derart, dass fast kein Jodwasserstoff wegdestillirt. Ist die Operation beendet und hat sich die vorgelegte Silberlösung ganz geklärt, dann destillirt man die Jodwasserstoffsäure ab, und zwar so weit, dass genau so viel im Kolben *a* zurückbleibt, als man sonst bei der Methylbestimmung anwenden soll. Die Silberlösung bleibt während des Abdestillirens ganz klar, und in diesem Stadium ist die Methoxylbestimmung beendet. Man lässt erkalten, leert die Silberlösung quantitativ in ein Becherglas, die überdestillirte Jodwasserstoffsäure wird aus dem Ansatzrohr *c* und dem Kölbchen *b* entfernt, und nun kann die Methylbestimmung entweder nach Abschnitt I oder II beginnen.

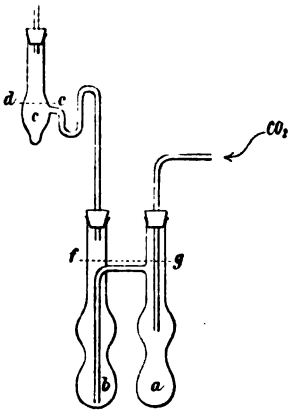


Fig. 4 ($^1/_5$ n. Gr.).

Wir lassen einige ausgeführte Analysen folgen und bemerken, dass wir zur Vermeidung von Irrthümern immer bei den Methoxylzahlen den Buchstaben *O*, bei den Methylzahlen hingegen *N* vorsetzen.

I. Cocaïn hydrojodicum (Merck). Temperatur 200 bis 230°.

0·4978 *g* lufttrocken gaben 0·2569 *g* *O* Jodsilber und 0·2777 *g* *N* Jodsilber.

	Gefunden		Berechnet	
CH_3	*O*..3·29	*N*..3·55	*O*..3·4	*N*..3·4

II. Äthyljodid des Äthylesters der Picolinsäure. Temperatur 180—210°.

0·3207 *g* über H_2SO_4 getrocknet, gaben 0·2390 *g* *O* Jodsilber und 0·2506 *g* *N* Jodsilber.

	Gefunden		Berechnet	
C_2H_5	*O*..9·19	*N*..9·64	*O*..9·44	*N*..9·44

Digitized by Google

III. Codeïn (Merck). Temperatur 240—260°.[1]

0·4428 *g* lufttrocken gaben 0·3149 *g* *O* Jodsilber und 0·2840 *g* *N* Jodsilber.

	Gefunden		Berechnet	
CH_3	*O*..4·53	*N* .4·09	*O*..4·7	*N* .4·7

IV. Trimethylcolchidimethinsäuremethylesterjodmethylat (Prof. Zeisel). Temperatur 200—250°.

$$C_{15}H_9 \begin{cases} (OCH_3)_3 \\ COO\,CH_3 \\ N(CH_3)_2CH_3J. \end{cases}$$

0·2927 *g* lufttrocken gaben 0·4843 *g* *O* Jodsilber und 0·4030 *g* *N* Jodsilber.

	Gefunden		Berechnet	
CH_3	*O*..10·55[2]	*N*..8·78	*O*..11·36	*N*..8·52

V. Narcotin (Merck). Temperatur 230—270°.

0·2809 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4835 *g* *O* Jodsilber und 0·1873 *g* *N* Jodsilber.

	Gefunden		Berechnet	
CH_3	*O*..10·98	*N*..4·25	*O*..10·89	*N*..3·65

Durch die ausgeführten und oben erwähnten Analysen glauben wir zur Genüge gezeigt zu haben, dass die Methode ganz brauchbar ist, wenn sie auch nicht immer so scharfe Zahlen liefern wird wie die Methoxylbestimmung. Es liegt dies in der Natur der Sache, und wir möchten sagen, dass diese Methode eine mehr individualisirende ist. Bei je niederer Temperatur sich die Jodhydrate zersetzen, desto besser werden die Zahlen ausfallen.

---

[1] Das Codeïn betreffend möchten wir bemerken, dass es uns nicht gelungen ist, mehr als Eine Methylgruppe am Stickstoff nachzuweisen. Dasselbe gilt vom Morphin, welches wir zweimal nach II behandelt, ohne mehr als Eine Methylgruppe constatiren zu können.

[2] Zeisel und Johanny, Monatshefte für Chemie, IX, 878, haben unter Zusatz von Essigsäure-Anhydrid folgende Zahlen erhalten: OCH_3 23·18 und 22.46 = CH_3 11·18 und 10·86. Mit Rücksicht auf unseren Zweck haben wir das Hinzufügen von Essigsäure-Anhydrid mit Absicht unterlassen.

Digitized by Google

Im Allgemeinen möchten wir sagen, dass der Fehler fast nie grösser ist als 15% und selten kleiner als 3% des gesammten Alkyls. Bei der Beurtheilung der Resultate wird man berücksichtigen müssen, ob das Jodsilber rein gelb oder grau ist, weil im letzteren Falle der Fehler fast immer anstatt negativ positiv wird. Man kann nach unseren Erfahrungen die Anwesenheit oder Abwesenheit eines Alkyls mit Sicherheit nur dann diagnosticiren, wenn die Differenz in den theoretisch geforderten Zahlen für je Eine Alkylgruppe mehr als 2% ausmacht oder, mit anderen Worten, wenn das Moleculargewicht der zur Untersuchung gelangenden methylhaltenden Verbindung nicht grösser ist als ungefähr 650.

Es bedarf wohl keiner Erwähnung, dass die Bestimmung selbst uns in der Regel über die Natur des Alkyls (ob CH_3 oder C_2H_5) nichts aussagen kann.

Es ist weiterhin klar, dass die Methode nur dann ein quantitativ befriedigendes Resultat liefern kann, wenn die zu untersuchende Verbindung ein jodwasserstoffsaures Salz zu liefern im Stande ist. Von den Substanzen, welche sich mit Jodwasserstoff nicht verbinden, haben wir das *n*-Äthylpyrrol, Methylcarbazol und Cholestrophan untersucht. In allen diesen Fällen konnte von einem quantitativen Verlauf der Reaction nicht die Rede sein, und doch war bei Anwendung von Jodammonium die Menge des Jodsilbers in der Regel bedeutender als bei einem rein negativen Resultat, so dass man auch hier häufig qualitativ die Anwesenheit von Alkyl am Stickstoff wird nachweisen können.

Bei Körpern, die mehr als Ein Stickstoffatom enthalten, ist es im Grunde möglicherweise erforderlich, dass die Jodwasserstoffsäure sich an den Stickstoff anlagert, welcher das Alkyl gebunden enthält. Ist dies nicht der Fall, so kann vielleicht auch hier von einem quantitativen Verlauf nicht die Rede sein. In diese Classe von Ausnahmen gehört vielleicht das symmetrische Methylphenylhydrazin. Diese Substanz bildet die einzige wirklich räthselhafte Ausnahme, welche uns im Verlaufe unserer Studien untergekommen ist. Durch die Güte der Herren Knorr und Roser, denen wir hiemit unseren besten Dank abstatten, waren wir in der Lage, diesen Körper von ver-

Digitized by Google

schiedener Darstellungsweise zu untersuchen und haben im Ganzen vier Bestimmungen vorgenommen. Das Resultat dieser Versuche war merkwürdigerweise das, dass wir in allen vier Fällen fast übereinstimmend nur die Hälfte der theoretisch erforderlichen Zahl erhalten haben. Diesem Räthsel wollen wir in der Folge noch weiter nachgehen, sowie auch noch einige der seltenen noch nicht genügend studirten Alkaloide in den Kreis unserer Betrachtungen ziehen. Wir können in dieser Beziehung schon heute erwähnen, dass beispielsweise beim Sparteïn und Pilocarpin unsere Resultate mit den in der Literatur vorliegenden Angaben nicht übereinstimmen.

Im Sparteïn konnten wir kein Methyl nachweisen, während im Pilocarpin nur Eine Alkylgruppe vorgefunden wurde. Das Weitere darüber, sowie über einige andere Versuche soll so bald als möglich folgen.

Es sei schliesslich bemerkt, dass wir uns bestreben wollen, den Apparat derart zu modificiren, dass wir die Bestimmung auch unter vermindertem Druck vornehmen können. Wir versprechen uns davon eine noch bessere Übereinstimmung zwischen den experimentellen und theoretisch berechneten analytischen Daten.

Digitized by Google

XXIII. SITZUNG VOM 8. NOVEMBER 1894.

Herr Prof. Dr. Ph. Knoll in Prag übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: »Graphische Versuche an den vier Abtheilungen des Säugethierherzens«.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Beiträge zur Kenntniss der regenscheuen Blüthen, nebst Nachträgen zu meinen phytodynamischen Untersuchungen«, von Prof. Dr. Anton Hansgirg an der k. k. böhm. Universität in Prag.
2. »Über Curven fünfter Ordnung mit vier Doppelpunkten«, von Dr. Jan de Vries, Docent an der polytechnischen Schule in Delft.

Herr Dr. Norbert Herz in Wien überreicht eine Abhandlung: »Über eine unter den Ausgrabungen auf Rhodus gefundene astronomische Inschrift«.

Der Vorsitzende, Herr Vicepräsident Prof. E. Suess, überreicht einen vorläufigen Bericht von Prof. Dr. V. Hilber in Graz über seine im Auftrage der kaiserl. Akademie unternommene geologische Reise in Nordgriechenland und Makedonien 1894.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. F. Mertens überreicht folgende zwei Abhandlungen:

1. »Über die Äquivalenz der reducirten binären quadratischen Formen von positiver Determinante«.

Digitized by Google

2. »Über den quadratischen Reciprocitätssatz und die Summen von Gauss«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Institut Botanico-Géologique Colonial de Marseille, Annales. Ière Série, Ière Année, Ier Vol. (1893). Publiées sous la direction de M. Le Professeur Ed. Heckel. Paris, 1893; 8°.

Digitized by Google

XXIV. SITZUNG VOM 16. NOVEMBER 1894.

Das c. M. Herr Prof. G. Goldschmiedt übersendet eine im Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag begonnene, im Universitätslaboratorium in Göttingen zu Ende geführte Arbeit des seither verstorbenen Dr. Heinrich Mach, betitelt: »Untersuchungen über Abietinsäure« (II. Mittheilung).

Herr Ingenieur H. Guzmann, Professor an der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz, übermittelt ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität mit der Aufschrift: »Beschreibung und zugehörige Skizzen eines neuen Grundprincipes der Construction von Schiffsrädern und Schiffsschrauben«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. J. Wiesner überreicht den fünften Theil seiner Pflanzenphysiologischen Mittheilungen aus Buitenzorg unter dem Titel: »Studien über die Anisophyllie tropischer Gewächse«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. C. Toldt überreicht eine Abhandlung von Dr. Josef Lartschneider, em. Assistent der II. anatomischen Lehrkanzel an der k. k. Universität in Wien, betitelt: »Die Steissbeinmuskeln des Menschen und ihre Beziehungen zum M. Levator ani und zur Beckenfascie (eine vergleichend anatomische Studie)«.

Herr Prof. Dr. Ed. Lippmann überreicht eine im III. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit des Herrn Paul Cohn: »Über einige Derivate des Phenylindoxazens«.

Digitized by Google

Untersuchungen über Abietinsäure

(II. Mittheilung)

von

Dr. **Heinrich Mach.** †

Aus den chemischen Laboratorien der k. k. deutschen Universität in Prag und der k. Universität in Göttingen.

(Mit 1 Textfigur.)

In der ersten Mittheilung[1] wurde der Beweis dafür erbracht, dass der krystallisirende Bestandtheil, der nach verschiedenen Verfahrungsweisen aus verschiedenen amerikanischen Colophoniumsorten isolirt werden kann, unter allen Umständen identisch und eine einheitliche Substanz ist, dass ihr aber keine der bisher für dieselbe in Vorschlag gebrachten Formeln zukommt. Die Zusammensetzung der Substanz, für welche der Name Abietinsäure beibehalten worden ist, entspricht vielmehr, nach zahlreichen, von Präparaten, die auf verschiedenen Wegen aus mehreren Colophoniumsorten gewonnen worden waren, ausgeführten Analysen und ebullioskopischen Molecular-gewichtsbestimmungen, der Formel $C_{19}H_{28}O_2$.

Im Nachstehenden wird über das seither fortgesetzte Studium der Abietinsäure berichtet.[2]

---

[1] Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, mathem.-naturw. Classe, Bd. 102, Abth. II. b, S. 184 und Monatshefte für Chemie, 1893, S. 186.

[2] Die vorliegende Arbeit des leider so früh verstorbenen, hochbegabten und vielversprechenden jungen Autors konnte nach dessen ausführlichen nachgelassenen Aufzeichnungen nahezu wortgetreu zusammengestellt werden.

Goldschmiedt.

Digitized by Google

Reine Abietinsäure stellt, wie bereits mitgetheilt wurde, farblose, zugespitzte Krystalle vor, die scharf bei 153—154° schmelzen; sie ist unlöslich in Wasser, hingegen leicht löslich in wässerigen Alkalien, Äthyl-, Methylalkohol, Äther, Aceton, Eisessig, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol; bei allen diesen Lösungsmitteln ist die Löslichkeit in der Wärme bedeutend grösser als in der Kälte. Durch langsames Verdunsten einer absolut alkoholischen Lösung wurden mehrmals grössere messbare Krystalle erhalten.

Herr H. Graber, Assistent am mineralogischen Institute der Universität in Prag, hat die krystallographische Untersuchung dieser Krystalle durchgeführt und theilt darüber Folgendes mit: »Die erste krystallographische Untersuchung der Abietinsäure rührt von M. Siewert[1] her; er beschreibt die Krystalle als lanzettförmige, dünne, zu Krystallbüscheln vereinigte Blättchen, deren Winkel an der Spitze 45° beträgt. Die Krystalle, die er erhielt, erreichten eine Länge von 6—8 *mm* bei einer Dicke von 1 *mm*. Sie waren »weiss«, was wohl »farblos« bedeuten soll. Nach Siewert's früherer Ansicht gehören die Krystalle, die eine dreiseitige Form besitzen, dem ein- und eingliedrigen Systeme an, »was aber durch die hemiëdrische Ausbildung sehr in Frage gestellt wird«. Die Form der Krystalle entspricht ungefähr der in der Figur, nur mit dem Unterschiede, dass die Endfläche 001 nicht vorhanden ist, die Krystalle also dreiseitige, spitze Blättchen darstellen. Inwieweit die von Siewert gefundenen Winkelwerthe mit den der übrigen Beobachter übereinstimmen, ist aus der Tabelle ersichtlich.

In den Sechziger Jahren untersuchte v. Lang[2] die Krystalle der von Maly dargestellten Säure. Auch er beschreibt sie als dünne, spitze Blättchen, die an einem Ende stets abgebrochen waren. Das Krystallsystem ermittelt v. Lang triklin.

Im Jahre 1880 unternahm Wulf[3] eine Untersuchung der von Kelbe aus Harzöl dargestellten Abietinsäure. Auch diese Krystalle sind als trikline bezeichnet worden.

---

[1] Zeitschr. für die gesammten Naturwissenschaften, von Giebel und Heinz, 14, S. 311, Taf. II.

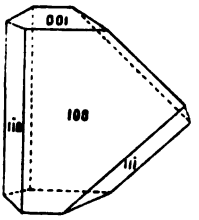
[2] In Maly's IV. Mittheilung, Journal für prakt. Chemie, 96, S. 164.

[3] In Kelbe's Mittheilung, Ber. der deutschen chem. Gesellsch., 13, S. 888.

Digitized by Google

Fock[1] untersuchte eine nach Flückiger's Methode dargestellte Säure. Das Krystallsystem ist nach ihm monoklin; Hemimorphie nicht unwahrscheinlich. Auch die von Wulf und Fock gemessenen Krystalle waren an einem Ende abgebrochen.

Die, Gegenstand vorliegender Untersuchung bildenden Krystalle sind durch langsames Verdunstenlassen einer äthylalkoholischen Lösung der Säure erhalten worden. Es sind theils ringsum deutlich ausgebildete, theils abgebrochene, farblose, bis 5 *mm* grosse und nach 100 tafelförmig ausgebildete Individuen (Figur). Fasst man die kleine Fläche senkrecht zur Symmetrieebene als 001 auf, so ergeben sich für die übrigen Flächen die Symbole $1\bar{1}0$ und $\bar{1}\bar{1}0$ des aufrechten Prismas, $\bar{1}11$ und $11\bar{1}$ der positiven Pyramide, ferner 100 und $\bar{1}00$ als Querflächen.



Die Signale waren meist gut, ausgenommen die der stark parquettirten Querfläche 100 und $\bar{1}00$.

Krystallsystem: monoklin-hemimorph.

Zur Bestimmung des Axenverhältnisses wurden folgende aus den Mittelwerthen der besten Messungen sich ergebenden Winkel benutzt:

$$100 : 1\bar{1}0 = 47°10'$$
$$001 : 1\bar{1}0 = 75\ 11$$
$$001 : \bar{1}10 = 60\ 18$$

Axenverhältniss:

$$\beta = 112°19'$$
$$a : b : c = 1{\cdot}1866 : 1 : 0{\cdot}9899;$$

nach Fock:

$$\beta = 112°28'$$
$$a : b : c = 1{\cdot}1811 : 1 : ?$$

Aus der nachstehenden Tabelle ist ersichtlich, dass die von Mach dargestellte Säure krystallographisch mit der von Fock gemessenen vollkommen identisch ist, höchst wahr-

[1] Groth's Zeitschr. für Krystallographie, 1885, VII, S. 58.

Digitized by Google

Siebert*			v. Lang			Wulf*			Fock		Graber		
Buchstaben	Muthmassliche Symbole	Gemessen	Buchstaben	Muthmassliche Symbole	Gemessen	Buchstaben	Muthmassliche Symbole	Gemessen	Symbole	Gemessen	Symbole	Gemessen	Berechnet
									100.001	67°32'	100.001	67°37'	67°41'
											100.1$\bar{1}$0	47 43	47 40
$S:A$	110:100	48° (132°)				$a:b$	100.110	47° (133°)					
									001.1$\bar{1}$0	75°4 (ber. 75°5')	001.1$\bar{1}$0	75 13	75 11
											001.$\bar{1}$10	60 18	60 18
			$m:c$	100.1$\bar{1}$1	104° 0' berechnet (104°35')						$\bar{1}\bar{1}$0.$\bar{1}$10	105 30	105 37
											001.$\bar{1}\bar{1}$0	104 54	104 49
$S:S'$	110.$\bar{1}$10	84° (96°)				$b:c$	110.$\bar{1}$10	86° (94°)	1$\bar{1}$0.$\bar{1}\bar{1}$0	84°40'	1$\bar{1}$0.$\bar{1}\bar{1}$0	84 33	84 40
			$a:n$	100.$\bar{1}$10	131 30						1$\bar{1}$0.$\bar{1}$00	132 30	132 20
											$\bar{1}$00.001	112 26	112 19
											100.$\bar{1}$11	109 36	109 15
			$n:c$	$\bar{1}$10.1$\bar{1}$1	133 30	$b:d$	110.111	42° (138°)			1$\bar{1}$0.$\bar{1}$11	135 32	135 29
											001.11$\bar{1}$	118 52	119 45
$A:x$	110.$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	70° (110°)	$a:c$	100.1$\bar{1}$1	69	$a:d$	100.111	68°30' (111°30')			100.$\bar{1}$11	70 32	70 45
											$\bar{1}$11.11$\bar{1}$	96 30	96 46

* Siebert und Wulf geben statt der Normalwinkel die direct mit dem Anlegegoniometer gemessenen (inneren) Winkel an. In der Tabelle sind beide angeführt; die inneren Winkel sind eingeklammert.

Digitized by Google

scheinlich stimmt sie auch mit der von v. Lang und von Wulf gemessenen überein. Die Winkelunterschiede bei den von v. Lang und Wulf untersuchten Krystallen sind wohl nur auf schlechte Beschaffenheit der Flächen zurückzuführen.

Eine unvollkommene Spaltbarkeit ist nach 001 und 100 beobachtet worden. Nach 001 waren an einigen Krystallen Spaltrisse entstanden. Wulf hat Spaltbarkeit nach der tafelförmigen Fläche beobachtet; v. Lang und Fock geben keine Spaltbarkeit an.

Die Ebene der optischen Axe liegt parallel zur Längsfläche 010.

Auf der Querfläche 100 wurde, am Rande des Gesichtsfeldes, das Austreten einer optischen Axe beobachtet; die nämliche Beobachtung machte auch v. Lang.

Das Bild der andern optischen Axe wird sichtbar auf einer parallel 001 geschliffenen Platte. Dieses scheint geneigt gegen die Normale zu dieser Fläche. Fock bemerkte durch seine Fläche 001 ebenfalls das Austreten einer optischen Axe unter ähnlichen Umständen.

An der zu 001 parallelen Platte ist überdies der negative Charakter der Doppelbrechung bestimmt worden.

Dispersion $\rho < v$ um die negative Mittellinie $\mathfrak{a}$. Die Axe grösster Elasticität $\mathfrak{a}$ bildet auf Platten parallel 010 mit der Kante 010.100 einen Winkel von circa 13° im Sinne des Uhrzeigers«.

Die Abietinsäure zeigt einige sehr charakteristische Farbenreactionen, welche sie mit dem Gallen-Cholestearin gemeinsam hat. Wird eine geringe Menge Abietinsäure in trockenem Chloroform gelöst, etwas Essigsäureanhydrid, hierauf einige Tropfen concentrirte Schwefelsäure zugesetzt, so tritt zunächst eine purpurrothe, rasch durch violett und blau in tiefes Schwarzroth übergehende Färbung auf, welche schliesslich einer grünlichen Missfärbung Platz macht. Ganz ähnliche Reactionen geben noch viele andere Körper, wie z. B. Amyrin, Gentiol, Urson, Vitin und viele Glieder der Terpengruppe. W. Seifert[1] hat kürzlich Beiträge zu dieser Reaction geliefert, indem

[1] Monatshefte für Chemie, 1893, S. 726.

Digitized by Google

er die Absorptionsspectra der Lösungen von Vitin, Abietinsäure und Urson in Schwefelsäure und in Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid untersuchte; in seiner Abhandlung finden sich dieselben graphisch dargestellt.

Wird Abietinsäure auf einem Uhrglase mit 3 Volumen concentrirter Salzsäure und 1 Volumen Eisenchloridlösung vorsichtig zur Trockene gebracht, so löst sich ein Theil der Substanz auf, während die ungelöst gebliebenen Kryställchen eine violette, dann ins Bläuliche sich ziehende Färbung annehmen. Auch diese Reaction theilt die Abietinsäure mit dem Cholestearin, dem Gentiol und dem Urson, wie W. Gintl[1] jun. nachgewiesen hat.

Beim Verdampfen von Abietinsäure mit Salpetersäure zur Trockene und Befeuchten des hiebei bleibenden Rückstandes mit Ammoniak tritt Rothfärbung auf.

Abietinsäure, auch das reinste Präparat, löst sich in kalter, concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe auf; wird eine solche Lösung mit Chloroform kräftig durchschüttelt, so färbt sich die Chloroformschichte rosa, während die Schwefelsäure nach einiger Zeit eine schwache grüne Fluorescenz annimmt.

Abietinsäure ist, wie schon Haller beobachtet hat, optisch activ, und zwar stark linksdrehend.

Einige vorläufige Bestimmungen ergaben:

1. Abietinsäure aus Colophonium K.[2] mit Salzsäure dargestellt) in alkoholischer Lösung. (Schmelzpunkt der Säure 153—154°.)

$$c = 6 \cdot 4816$$
$$\alpha = -3 \cdot 693°$$
$$l = 1\,dm$$
$$[\alpha]_D = -56 \cdot 97$$

nach weiterem einmaligen Umkrystallisiren in alkoholischer Lösung (Schmelzpunkt unverändert):

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1893, S. 266.

[2] Siehe I. Mittheilung.

Digitized by Google

	I.	II.
c	6·3475	
α	—4·2495°	—4·2745°
l	1 *dm*	1 *dm*
$[\alpha]_D$	—66·94	—67·34

nach weiterem dreimaligem Umkrystallisiren (Schmelzpunkt unverändert):

$$c = 3{\cdot}2448$$
$$\alpha = -2{\cdot}163°$$
$$l = 1\ dm$$
$$[\alpha]_D = -66{\cdot}66$$

Haller fand für seine reinste Abietinsäure $[\alpha]_D = -53$, Dietrich ± 48.

Salze der Abietinsäure.

Schon in der ersten Abhandlung wurde erwähnt, dass vielfache, unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführte Versuche, neutrale Salze der Abietinsäure zu erhalten, vergeblich gewesen sind; es wurden stets Substanzen, von wechselnder, mit der Formel der Abietinsäure nicht im Einklange stehender Zusammensetzung erzielt; nur ein gut krystallisirendes saures Kaliumsalz $C_{19}H_{27}O_2K$, $3C_{19}H_{28}O_2$, das auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt werden konnte, ist schon damals beschrieben worden. Es ist im Verlaufe der fortgesetzten Versuche schliesslich gelungen, auch das neutrale Kalium- und Barium-, sowie ein saures Ammonsalz zu gewinnen.

Neutrales Kaliumsalz. Es wird erhalten, wenn eine alkoholisch-ätherische Lösung der Abietinsäure durch einige Tage mit überschüssigem Kaliumcarbonat gekocht wird: 18 *g* Abietinsäure, 4·4 *g* reines, trockenes, natriumfreies Kaliumcarbonat, 120 cm^3 absoluter Alkohol und 100 cm^3 Äther wurden 170 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dieser Zeit ist das Kaliumcarbonat bis auf einen geringen zurückbleibenden Überschuss gelöst. Die filtrirte Lösung scheidet im Vacuum blumenkohlartige Krystallaggregate oder lange, seideglänzende, zu breiten Büscheln vereinigte Krystalle aus. Diese sind rein weiss, in kaltem, leichter in heissem Wasser, in Alkohol und in

Digitized by Google

Äther löslich. Das Salz lässt sich wohl aus Alkohol, nicht aber aus Wasser umkrystallisiren. Eine wässerige Lösung scheidet sowohl bei Luftzutritt, als auch im Vacuum eine seifenartige, fast ölige, weisse Masse aus. Wie aus den nachstehenden Analysen hervorgeht, ist das Salz nicht rein, und die erhaltenen Werthe dürfen nicht als Stütze für die Formel $C_{19}H_{26}O_2$ herangezogen werden.

Es ist wohl sehr wahrscheinlich, dass das Salz während des langen Kochens Sauerstoff aufgenommen hat. Trotz wiederholter Reinigung durch Umkrystallisiren konnte es nicht in bessere Form gebracht werden. Immerhin zeigen die Analysen, dass wirklich ein neutrales Salz $C_{19}H_{27}O_2K$ vorliegt:

I. 0·2285 *g* Substanz, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0·5782 *g* Kohlensäure, 0·1741 *g* Wasser und 0·0333 *g* Kaliumoxyd.

II. 0·2152 *g* Substanz, wie bei I getrocknet, gaben 0·5412 *g* Kohlensäure, 0·1624 *g* Wasser und 0·0318 *g* Kaliumoxyd.

III. 0·2438 *g* Substanz, im Vacuum bei 120° getrocknet, gaben 0·6111 *g* Kohlensäure, 0·1847 *g* Wasser und 0·0368 *g* Kaliumoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{19}H_{17}O_2K$
	I.	II.	III.	
C	69·04	68·60	68·68	69·94
H	8·46	8·38	8·43	8·28
K	12·09	12·25	12·30	11·96

Es ist versucht worden, nach zahlreichen anderen Methoden neutrales Kaliumsalz darzustellen; sämmtliche in dieser Richtung angestellten Versuche ergaben jedoch ein negatives Resultat.

Neutrales Bariumsalz. Aus dem eben beschriebenen Kaliumsalze kann eine Bariumverbindung dargestellt werden, welche, wie die weiter unten angeführte Analyse lehrt, die Zusammensetzung eines neutralen Salzes hat. Eine Lösung von abietinsaurem Kalium in Wasser wurde mit einer ebensolchen von reinstem Bariumacetat versetzt, die hiebei

Digitized by Google

entstehende weisse voluminöse Fällung abgesaugt und sehr sorgfältig mit Wasser gewaschen. Das Salz stellt ein amorphes weisses Pulver dar, welches sich bei Luftzutritt rasch gelb färbt.

I. 0·2050 *g* Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet gaben 0·4830 *g* Kohlensäure, 0·1480 *g* Wasser und 0·0440 *g* Bariumoxyd.

II. 0·7901 *g* Substanz gaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0·2556 *g* Bariumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$(C_{19}H_{27}O_2)_2Ba$
C	64·25	—	64·14
H	7·63	—	7·59
Ba	19·22	19·02	19·27

Saures Ammoniumsalz. Abietinsäure löst sich leicht in warmem wässerigem oder alkoholischem Ammoniak; die Lösungen erstarren beim Erkalten zu einer steifen Gallerte, welche nicht in krystallisirte Form zu bringen ist. Es gelingt aber leicht, nach den beiden im Folgenden beschriebenen Methoden ein schön krystallisirtes Ammoniumsalz von der Zusammensetzung $C_{19}H_{27}O_2(NH_4).C_{19}H_{28}O_2$ darzustellen.

1. 5 *g* Abietinsäure werden mit 10 *g* käuflichem Ammoniumcarbonat und 35 cm^3 Alkohol 4 Stunden unter Ersatz des verdampfenden Alkohols bei circa 60° digerirt. Die Lösung färbt sich gelb und scheidet beim Erkalten grosse, zu Drusen vereinigte prismatische Krystalle ab, die nach einmaligem Umkrystallisiren rein weiss und analysenrein sind.

2. Dasselbe Salz wird erhalten, wenn durch eine kalte alkoholische Lösung von Abietinsäure (1:6) ein ziemlich rascher Strom von Kohlensäure und Ammoniak geleitet wird; die Lösung scheidet, nach dem Verjagen des überschüssigen Ammoniaks auf dem Wasserbade, im Vacuum eine reichliche Krystallisation des oben beschriebenen Salzes ab.

Das Salz ist sehr beständig, leicht löslich in warmem Alkohol oder Äther, unlöslich in Wasser.

Digitized by Google

I. 0·2347 *g* Substanz (nach Methode 1 dargestellt), im Vacuum getrocknet, gaben 0·6608 *g* Kohlensäure und 0·2086 *g* Wasser.

II. 0·2734 *g* Substanz (nach Methode 2 dargestellt), im Vacuum getrocknet, gaben 0·7705 *g* Kohlensäure und 0·2430 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{19}H_{27}O_2(NH_4).C_{19}H_{28}O_2$
C	76·78	76·85	76·89
H	9·87	9·87	9·94

Nach verschiedenen Methoden und unter Einhaltung verschiedener Versuchsbedingungen sind eine Anzahl von Calcium-, Barium-, Kupfer- und Silberverbindungen erhalten worden, deren Elementaranalyse deutlich erkennen liess, dass dieselben vollkommen inhomogene Körper darstellten. Man kann sich die Bildung solcher Verbindungen einmal durch den sehr schwach sauren Charakter der Abietinsäure und dann durch den dissociirenden Einfluss, welchen die in Anwendung gekommenen Lösungsmittel — Alkohol und Wasser — auf die entstandenen Verbindungen auszuüben vermögen, erklären. Die schwache Acidität der Säure legte den Gedanken nahe, dass dieselbe mit der stärksten verfügbaren Base — Tetramethylammoniumhydroxyd — eine neutrale Verbindung zu bilden im Stande sein dürfte.

Es ist in der That gelungen, eine in prachtvollen, oft mehrere Centimeter langen und bis 8 *mm* breiten glashellen Prismen krystallisirende, wasserlösliche Tetramethylammoniumverbindung darzustellen; sobald aber die Krystalle aus der absolut alkoholischen Mutterlauge entfernt werden, trüben sie sich nach wenigen Minuten und zerfallen zu einem gelben, stark nach Trimethylamin riechenden Pulver, welches bei der Analyse die nachstehenden Werthe ergab:

0·2125 *g* Substanz gaben 0·5537 *g* Kohlensäure und 0·2010 *g* Wasser.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{27}O_2(N(CH_3)_4)$
C	71·06	76·45
H	10·51	10·80

Abietinsäurechlorid. 11 *g* Abietinsäure wurden in trockenem Chloroform gelöst, und diese Lösung ist bei Ausschluss feuchter Luft zu 10 *g* Phosphorpentachlorid hinzugefügt worden; es tritt eine mässige Reaction unter schwacher Erwärmung ein. Das Lösungsmittel und das gebildete Phosphoroxychlorid werden im Vacuum abdestillirt. Der Rückstand stellt ein gelbes, zähes, dickflüssiges Öl dar, welches nicht umkrystallisirbar ist und bei —10 bis 12° fest wird. Es ist im Vacuum nicht unzersetzt destillirbar, sondern liefert hiebei ein dünnes, schwach fluorescirendes Öl von intensivem Isonitrilgeruch; dasselbe erstarrt bei —12° noch nicht und ist vielleicht identisch mit Maly's Abietenen.[1]

Abietinsäureamid. Durch Behandlung des Chlorides in absolut alkoholischer Lösung mit Ammoniak ist ein bei 63° schmelzendes, nur sehr schwer krystallisirendes Amid erhalten worden; dasselbe in einer zur Analyse brauchbaren Form darzustellen ist nicht gelungen.

Ebensowenig ist es gelungen, das aus dem Säurechlorid mit Anilin dargestellte Anilid und den aus dem Chloride mit Methylalkohol entstehenden Methylester in analysenreiner Form zu gewinnen.

Oxydation von Abietinsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

Diese Reaction ist bereits von Emmerling[2] studirt worden; doch hat dieser Forscher dabei nur weitgehende Oxydationsproducte, wie Kohlen-, Ameisen- und Essigsäure beobachtet. Bei mässiger Oxydation wird aber, wie im Fol-

[1] Abietene nannte Maly die bei der Destillation von Abietinsäure mit Phosphorpentachlorid entstehenden Kohlenwasserstoffe.

[2] Ber. der deutschen chem. Gesellsch., XII, S. 1411.

Digitized by Google

genden gezeigt werden soll, glatt und in guter Ausbeute eine Ketonsäure von der Formel $C_{10}H_{16}O_3$ gebildet.

20 *g* Abietinsäure wurden in einem Liter zweiprocentiger Kalilauge gelöst und zu dieser Lösung, in kleinen Portionen, eine Auflösung von 20 *g* Kaliumpermanganat in 1 *l* Wasser hinzugefügt. Die Oxydation vollzog sich ziemlich rasch unter Erwärmung. Die vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltrirte hellgelbe Lösung wird mit Kohlensäure gesättigt und zur Trockene verdampft. Der Rückstand wird mehrmals mit heissem, absolutem Alkohol extrahirt, wobei ein weisses, hauptsächlich aus Kaliumcarbonat und -oxalat bestehendes Salzgemisch ungelöst bleibt. Der Verdampfungsrückstand des alkoholischen Auszuges wurde in Wasser gelöst; aus dieser Lösung fällt, auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, ein weisser flockiger Niederschlag, der abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen wurde. Das Filtrat enthält keine organische Substanz mehr; es ist demnach der vorliegende Körper das einzige primäre Reactionsproduct. Die Substanz ist amorph und lässt sich auf keine Weise krystallisirt erhalten, hat sauren Charakter, ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in wässerigen Alkalien, in Ammoniak, Alkohol, Äther und Benzol; eine heiss bereitete Benzollösung erstarrt beim Erkalten zu einer steifen Gallerte; dieses Verhalten zeigen selbst sehr verdünnte Lösungen. Durch Auflösen in Benzol und Fällen mit Petroläther und Wiederholen dieser Operation kann der Körper gereinigt werden; er stellt dann ein rein weisses, kreidiges Pulver vom Schmelzpunkte 123° dar und wurde, im Vacuum getrocknet, analysirt:

0·2317 *g* Substanz gaben 0·5558 *g* Kohlensäure und 0·1858 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{16}O_3$
C	65·42	65·22
H	8·91	8·69

Dem Körper scheint demnach die Formel $C_{10}H_{16}O_3$ zuzukommen, welche durch Derivate zu stützen bisher nicht

Digitized by Google

gelungen ist, da solche in brauchbarer Form nicht erhalten werden konnten. Diese Verbindung dürfte wohl als Ketonsäure anzusprechen sein, denn sie gab in alkalischer Lösung mit Brom behandelt, reichliche Mengen von Tetrabromkohlenstoff,[1] welcher aus der Reactionsflüssigkeit mit Wasserdampf abgeblasen und dann an seinem Schmelzpunkt 90—91° (Lit. 92°5) erkannt werden konnte; aus der rückständigen alkalischen Lösung kann sonst kein weiteres Zersetzungsproduct isolirt werden; ein grosser Theil der Säure wird unverändert wiedergewonnen.

Verhalten der Abietinsäure in alkalischer Lösung gegen Brom.

5 *g* Abietinsäure werden in circa 200 *cm*³ schwacher Natronlauge gelöst und dann wird noch so viel Natronlauge zugesetzt, als die Lösung, ohne sich zu trüben, verträgt, hierauf wird so lange Brom in kleinen Portionen eingetragen, bis keine Entfärbung eintritt; während der Operation scheidet sich eine unbedeutende Menge weisser Flocken aus. Zur weiteren Verarbeitung wird die Flüssigkeit mit schwefliger Säure behandelt und schliesslich mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert. Hiebei fällt ein weisser, flockiger Niederschlag aus, der abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und dann getrocknet, ein weisses, kreidiges, bromhaltiges Pulver darstellt. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform und kann durch mehrmaliges Auflösen in Benzol und Ausfällen mit Petroleumäther bromfrei erhalten werden; er färbt sich bei 130° braun und zersetzt sich bei 137° unter stürmischer Gasentwicklung.

0·1848 *g* Substanz, im Vacuum getrocknet, gaben 0·3160 *g* Kohlensäure und 0·0902 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4$
C	61·39	61·85
H	5·42	5·19

[1] Siehe Wallach, Liebig's Annalen, 275, 145

Digitized by Google

Auch bei dieser Verbindung ist es nicht gelungen, brauchbare Derivate darzustellen.

Die Abietinsäure ist in der Literatur häufig mit der Pimarsäure (aus Galipot und Colophonium di Bordeaux) identificirt worden. So sagt z. B. Maly in seiner III. Abhandlung: »Die Pimarsäure scheint nach den vorhandenen Mittheilungen nichts Anderes als Abietinsäure zu sein«, und diese nur vermuthungsweise ausgesprochene Ansicht ist in einige Lehrbücher (z. B. Gmelin-Kraut) übergegangen, obwohl sie durch die Untersuchungen von Duvernoy und Strecker eine Widerlegung erfahren hat.

Die beiden Säuren sind aber, wie aus den schönen Untersuchungen Vesterberg's einerseits und aus dem Inhalte der I. Mittheilung des Verfassers über Abietinsäure anderseits hervorgeht, zwei vollständig verschiedene Körper, wenngleich sie zu einander in naher Beziehung zu stehen scheinen.

Heute kann es nicht mehr zweifelhaft sein, dass die Abietin- und Pimarsäure nicht nur nicht identische, sondern auch nicht isomere Verbindungen sind.

Es war ursprünglich beabsichtigt, eine vollständige vergleichende Untersuchung der beiden in Rede stehenden Säuren vorzunehmen und vor Allem ihr Verhalten bei gleichen Reactionen zu studiren. Leider ist es aber nicht gelungen, aus den im Handel vorkommenden und dem Verfasser zugänglich gewesenen, als »Gallipot« bezeichneten Harzsorten Pimarsäure zu isoliren. Die Harze enthielten entweder überhaupt keine krystallisirbaren Bestandtheile, oder es konnte aus ihnen nur Abietinsäure abgeschieden werden. So ist beispielsweise auch ein französisches Colophonium aus Galipot untersucht worden; das in seinem äusseren Ansehen dem amerikanischen Colophonium völlig gleichende Harz war in der Fabrik der Firma Schimmel & Comp. aus Galipot bereitet worden und lieferte beim Behandeln mit Salzsäure in alkoholischer Lösung Abietinsäure in vortrefflicher Ausbeute (98% rohe, 34% analysenreine Substanz). Der Schmelzpunkt lag, wie bei allen früher untersuchten reinen Abietinsäure-Präparaten bei 153—154°.

Digitized by Google

0·2866 *g* der dreizehnmal umkrystallisirten Substanz gaben 0·8301 *g* Kohlensäure und 0·2535 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{28}O_2$
C	78·99	79·16
H	9·83	9·73

Auch bei Anwendung von verdünntem Alkohol und Schwefelsäure konnte aus diesem Harze Abietinsäure vom Schmelzpunkte 153—154° dargestellt werden.

Die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens dieser vierzehnmal umkrystallisirten Säure in alkoholischer Lösung ergab Folgendes:

$$c = 2 \cdot 261$$
$$\alpha = -1 \cdot 560°$$
$$l = 1\ dm$$
$$[\alpha]_D = -69 \cdot 96$$

Herr Dr. Vesterberg in Upsala hat dem Verfasser in dankenswerther Weise eine kleine Probe Dextropimarsäure zur Verfügung gestellt. Ihr Schmelzpunkt lag entsprechend Vesterberg's Angaben bei 212°, und sie hat bei der Analyse Zahlen ergeben, die mit den von Vesterberg gefundenen und von der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ geforderten in vorzüglicher Übereinstimmung stehen:

0·2072 *g* Substanz, im Vacuum getrocknet, gaben 0·6027 *g* Kohlensäure und 0·1868 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{30}O_2$
C	79·33	79·47
H	10·00	9·94

Das Ergebniss der vergleichenden Untersuchung der Abietin- und Pimarsäure ist demnach, dass die beiden Säuren nicht identisch und auch nicht isomer sind. Um die festgestellten Verschiedenheiten in ihren Eigenschaften besser hervortreten zu lassen, sollen diese in tabellarischer Form neben einander gestellt werden.

Digitized by Google

	Abietinsäure $[\alpha]_D = -69{\cdot}96$	Berechnet: $C_{19}H_{28}O_2$	Berechnet: $C_{20}H_{30}O_2$	Dextropimarsäure $[\alpha]_D = +59{\cdot}2$		Lävopimarsäure $[\alpha]_D = -27{\cdot}2$
%	Mittel aus 14 Analysen			Vesterberg	Mach	Vesterberg
	Mach					
C	79·97	79·16	79·47	79·28, 79·29	79·33	79·26
H	9·84	9·73	9·94	9·96, 10·64	10·00	10·16
Schmelzpunkt	153—154°			210—211°		140—150°
	Gibt vorwiegend saure Salze wie: $C_{19}H_{27}O_2K.3C_{19}H_{28}O_2$ $C_{19}H_{27}O_2(NO_4).C_{19}H_{28}O_2$ Neutrale Salze schwer erhältlich.			Die Darstellung neutraler Salze gelingt leicht. Saure Salze sind nicht erhalten worden.		
Krystallform	triklin			rhombisch (sphen. hemiëdrisch)		rhombisch? sphen. hemiëdrisch?
$a:b:c$	1·1866 : 1 : 0·9899			0·81042 : 1 : 0·61407		0·71627 : 1 : 1·89533

Digitized by Google

Anhang.

H. Mach hat sich während seines Aufenthaltes in Göttingen eingehend auch mit dem Studium der Metacopaïvasäure befasst. Anlass hiezu war der Umstand, dass für diese Substanz die Formel $C_{20}H_{20}O_2$ aufgestellt worden war, wodurch sie als Isomeres der Pimarsäure erschien. Über diese Untersuchung liegen ausführliche Aufzeichnungen und ein umfangreiches analytisches Materiale vor, von deren eingehenden Mittheilung Abstand genommen wird, weil die noch nicht abgeschlossene Arbeit von anderer Seite fortgesetzt und erst dann in extenso publicirt werden soll. Nachstehend nur ganz kurz die Hauptresultate Mach's.

Reine Metacopaïvasäure wies bei den Analysen einen um mehrere Procente höheren Kohlenstoffgehalt auf, als in der Literatur angeführt wird, sie besitzt die Formel eines Sesquiterpenalkohols $C_{15}H_{23}OH$ und dürfte das Anfangsglied der Cholestearinreihe sein; die in der Literatur als Cholestearine angeführten pflanzlichen und thierischen Cholestearine können als Homologe dieses Körpers aufgefasst werden; das Gallencholestearin dürfte das höchstmoleculare bekannte Glied dieser Reihe sein. Mach nennt die Substanz, von welcher schon Brix[1] nachgewiesen hatte, dass sie ein Alkohol ist — er hatte ihr aber die Formel $C_{20}H_{28}(OH)_2$ zugeschrieben — wegen ihrer unverkennbaren Ähnlichkeit mit Liebermann's[2] Cholestol — Metacholestol.

Metacholestol krystallisirt wie Gallen-Cholestearin aus wasserhaltigem Alkohol in Blättchen, aus Benzol und Petroleumäther in Nadeln. Es wurde ein Acetat, Propionat und Benzoat dargestellt, welche in ihrer Zusammensetzung mit obiger Formel im Einklange sind. Die Hydroxylgruppe ist gegen Brom austauschbar, die Verbindung $C_{15}H_{23}Br$ ist, wenn auch schwer, in schön krystallisirtem Zustande zu erhalten; sie gibt, in ätherischer Lösung mit Natrium behandelt, einen festen Kohlenwasserstoff von der wahrschein-

[1] Sitzungsber. der kaiserl. Akademie der Wissenschaften, Bd. LXXXIV, II. Abth. und Monatshefte für Chemie, 1881.

[2] Ber. der deutschen chem. Gesellschaft, 17, S. 871 und 18, S. 1803.

Digitized by Google

lichen Formel $C_{30}H_{46}$. Das Brom ist sehr fest gebunden, reagirt nicht mit Anilin oder Chinolin in der Siedehitze. Wird Metacholestol in eisessigsaurer Lösung mit Bromwasserstoff behandelt, so erhält man eine krystallisirte und scheinbar sehr reactionsfähige Verbindung von der Zusammensetzung $C_{15}H_{24}Br\,HBr$. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung entsteht als einziges Reactionsproduct in vorzüglicher Ausbeute ein krystallisirender Körper von den Eigenschaften eines Ketons, von welchem ein krystallisirtes Oxim und Hydrazon dargestellt worden ist. Weder Oxim, noch Hydrazon werden bei der Reduction in alkoholischer Lösung erheblich verändert.

Goldschmiedt.

Digitized by Google

Über einige Derivate des Phenylindoxazens

(I. Mittheilung)

von

Paul Cohn.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. Ed. Lippmann an der k. k. Universität in Wien.

Durch Cathcart und Victor Meyer's[1] Mittheilungen über die Indoxazenbildung ist die Thatsache bekannt geworden, dass das Halogen der orthosubstituirten Benzophenonoxime mit der grössten Leichtigkeit durch Alkali als Halogenwasserstoff abgespalten wird.

Diese Abspaltung vollzieht sich bei den Bromiden[2] leicht, bei den Chloriden langsamer, aber ebenfalls vollständig beim mehrstündigen Kochen, bei den Jodiden so leicht, dass eine fast vollständige Entjodung[3] sogar bei gewöhnlicher Temperatur eintritt. Es ist ferner durch V. Meyer und List[4] festgestellt worden, dass auch *o*-Nitrobenzophenonoxim beim Behandeln mit Alkali salpetrige Säure abspaltet und Indoxazen liefert.

In der Meta- und Parareihe dagegen bleibt die Indoxazenbildung gänzlich aus und zeigen die entsprechenden Oxime

---

[1] Berl. Ber. XXV., S. 1498, 3291.

[2] Verfahren zur Darstellung von Phenylindoxazen aus *o*-Brombenzophenonoxim mit alkohol. Kali. Deutsches Reichs-Patent Nr. 65826, vom 6. März 1892, Kl. 22, Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M.

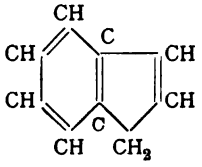
[3] Frank Hall Thorp, Über die Oxime der ortho-substituirten Benzophenone. Inauguraldissertation, Heidelberg 1893.

[4] Berl. Ber. XXVI, 1256, 2451.

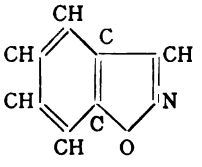
Digitized by Google

beim Erhitzen mit Alkali ganz jene Unangreifbarkeit, welche den aromatischen Halogenverbindungen im allgemeinen eigen ist.[1]

Das Phenylindoxazen ist ein Körper von hervorragender Krystallisationsfähigkeit, der sich in grossen, schneeweissen Krystallen abscheidet, zwischen 83 und 84° Celsius schmilzt,[2] sowie in Säuren und Basen unlöslich ist. Die nicht basische Eigenschaft dieser Verbindung ist aus der Structur-Formel leicht zu erklären, indem der Stickstoff einerseits mit einem Atom Sauerstoff und andererseits mit der Gruppe $C(C_6H_5)$ in Verbindung gedacht wird. In kleinen Mengen ist die Substanz unzersetzt destillirbar. Man kann den Körper als das Phenylsubstitutionsproduct eine dem Naphthalin und dem Inden[3] — worin der fünfgliedrige Ring durch den Oxazen-Ring ersetzt ist — analogen Benzo-Isoxazols oder Isoxazol-Indens, welches man nach V. Meyer passend als Indoxazen bezeichnet, auffassen.



Inden



Indoxazen

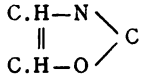
Die Muttersubstanz des Phenylindoxazens zu gewinnen ist bisher nicht gelungen, die gewünschten Reactionen, um durch entsprechende Behandlung des *o*-Brom- oder *o*-Nitrobittermandelöls zum Indoxazen zu gelangen, blieben aus. Auch der Weg über das Oxim der Phenylglyoxylsäure führte nicht zum Ziele.

Das im phenylirten Zustande ausserordentlich beständige Indoxazen scheint sich phenylfrei sehr leicht in das Isomere Salicylnitril umzulagern, und zwar scheint diese mit ausser-

---

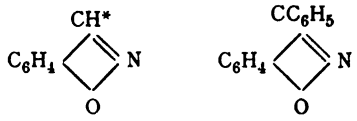
[1] Berl. Ber. XXVI, S. 1250; XXVI, S. 1657.

[2] Berl. Ber. XXV, S. 1499.

[3] Berl. Ber. XXII. S. 1830; XXIII, S. 1881, 1887. Vergl. übrigens auch Thiophen (V. Meyer), Berl. Ber. XVI, S. 1465; XVII, S. 2641, 2852, Imidazol, Ann. 184, 1; Berl. Ber. XIII, S. 511; Berl. Ber. XXII, S. 568, 1353, Thiazol und Oxazol.  C.H. Ann. S. 250, 273.

Digitized by Google

ordentlicher Leichtigkeit eintretetende Umlagerung durch die Anwesenheit eines beweglichen Wasserstoffatoms bedingt[1] zu sein.



unbeständig beständig

Auf Anregung des Herrn Geheimrathes Prof. Victor Meyer habe ich auf Grund von Versuchen, welche im Heidelberger Universitätslaboratorium begonnen und infolge der Veränderung meines Wohnortes hierorts fortgesetzt wurden, einige Derivate des Phenylindoxazens dargestellt, welche den Gegenstand der nachfolgenden I. Mittheilung bilden.

Sulfurirung.

Phenylindoxazen ist gegen gewöhnliche conc. H_2SO_4 sehr beständig, auch beim längeren Digeriren und gelinden Erwärmen wird es nicht angegriffen, indem es auf Zusatz von Wasser wieder ausfällt. Wird es dagegen mit einer grösseren Menge H_2SO_4 (1 : 50) unter Druck auf 200—220° C. 24—36 Stunden erhitzt, so bildet sich unter geringer Bräunung und SO_2 Entwicklung ein im Wasser lösliches Product. Leichter und rascher gelingt die Sulfurirung bei Anwendung von SO_3hältiger Säure.

Phenylindoxazendisulfosäure.

Trägt man 10 *g* Phenylindoxazen in 60 cm^3 etwa 40% SO_3hältiger Schwefelsäure ein und erwärmt man gelinde $^1/_2$ Stunde, so ist alles Indoxazen verschwunden. Mit relativ geringer Säuremenge, 1 Theil : 10 — 12 Theile Schwefelsäure, kommt man zum Ziele, wenn man circa 12 Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 200° C. erhitzt. Alle Versuche, eine Monosulfosäure zu erhalten, blieben ohne Resultat, dagegen bildet sich sofort eine Disulfosäure, indem die Analysen sämmtlicher Salze zu Gunsten einer Disulfosäure stimmen. Die freie

---

[1] Berl. Ber. XXV, S. 3297; Berl. Ber. XXVI, S. 2457; Berl. Ber. XXVI, S. 1250.

Digitized by Google

Säure, durch Zerlegen ihres Blei-Salzes mit Schwefelwasserstoff dargestellt, wurde in Form eines braunen Syrups erhalten. Derselbe ist in Alkohol löslich und wird die Säure aus diesem Mittel durch Äther in Form von festen weissen Krystallen gefällt.

Phenylindoxazendisulfosaures Baryum

$C_{13}H_7NO_7S_2Ba$.

Das mit viel Wasser verdünnte Sulfurirungsgemisch wird in der Wärme mit aufgeschlämmtem Baryumcarbonat versetzt. Man colirt vom ausgeschiedenen Baryumsulfat ab und kocht den Filterrückstand noch zweimal gut mit heissem Wasser aus. Das Baryumsalz krystallisirt nach dem Einengen des Filtrates aus der wässerigen Lösung in schönen weissen Blättchen, welche im kalten Wasser schwer, in Weingeist fast unlöslich sind und wird sofort in reinem Zustande erhalten.

Die Analyse der lufttrockenen Substanz ergab:

I. 0·3180 *g* Substanz, bis zur Gewichtsconstanz bei 110° C. getrocknet, gaben 0·0102 *g* H_2O.

Der Gewichtsverlust beim Trocknen entspricht 1 Molekül Krystallwasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{13}H_7NO_7S_2Ba+H_2O$	Gefunden
H_2O	3·54	3·20

II. 0·3078 *g* wasserfreie Substanz lieferten beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0·1450 *g* $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{13}H_7N.O_7S_2Ba$	Gefunden
Ba.....	27·95	27·69

Phenylindoxazendisulfosaures Blei

$C_{13}H_7NO_7S_2Pb$

wurde in ähnlicher Weise, wie das vorstehend beschriebene Salz, aus der Sulfurirungsflüssigkeit durch Digestion mit Blei-

Digitized by Google

carbonat isolirt. Sobald eine abfiltrirte Probe mit Bleizucker keine Trübung mehr gibt, ist die Reaction beendet. Das Bleisalz krystallisirt wie das Barytsalz in Blättchen, welche im kalten Wasser ziemlich schwer, leicht in heissem und fast unlöslich in Alkohol sind.

Eine Metallbestimmung der bei 120° C. getrockneten Substanz ergab:

I. 0·5815 *g* wasserfreier Substanz lieferte 0·3170 *g* $PbSO_4$.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{13}H_7NO_7S_2Pb$	Gefunden
Pb.....	36·9	37·23

Der Gewichtsverlust der lufttrockenen Substanz bei 120° C. war zu gering, um auf die Anwesenheit von Krystallwasser schliessen zu können.

Das Natriumsalz $C_{13}H_7NO(SO_3Na)_2$ wurde sowohl aus der freien Säure durch Neutralisation mit Soda, Eindampfen der Lösung und Fällung mit absolutem Alkohol, als auch durch Umsetzung direct aus dem Bleisalz dargestellt. Das Salz ist im Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt nur beim längeren Stehen. Am leichtesten wird es gereinigt durch Umkrystallisirung aus Alkohol, wobei man es in feinen zarten Nädelchen erhält. Eine an dem Natriumsalz vorgenommene Schwefelbestimmung (nach Carius) im zugeschmolzenen Rohr ergab:

0·3038 *g* Substanz lieferte 0·3582 *g* $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{13}H_7NO_7S_2Na_2$	Gefunden
S.....	16·05	16·15

Die Analyse spricht auch zu Gunsten einer Disulfosäure.

I. 0·4011 *g* bei 120° getrockneter Substanz lieferten 0·1462 *g* Na_2SO_4.

Digitized by Google

	Berechnet für $C_{13}H_7NO_7S_2Na_2$	Gefunden
Na.....	11·53	11·83

II. 0·4425 *g* Substanz gaben 0·0383 *g* H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_7NO_7S_2Na_2+2$ aq.	Gefunden
H_2O	8·27	8·65

Das Kalisalz $C_{13}H_7NO(SO_3K)_2$ kann in analoger Weise erhalten werden wie das Natronsalz, indem man die freie Säure mit reiner Pottasche neutralisirt und die concentrirte Lösung in Alkohol giesst. Es lässt sich aus Weingeist leichter umkrystallisiren wie das Natronsalz und bildet ein körniges Krystallaggregat. In sehr reinem Zustande und von blendend weisser Farbe erhält man es aus dem Bleisalze, indem man dasselbe mit kohlensaurem Kalium kocht, bis eine Probe kein Blei mehr zeigt. Durch Concentrirung der dann so erhaltenen Lösungen erhält man das Salz in Form von kugeligen Krystallen; die wässerige Lösung wird durch starken Alkohol gefällt; aus Weingeist krystallisirt dasselbe in farblosen Prismen. Die Substanz enthält 1 Molekül Krystallwasser, das beim Erhitzen auf 110° entweicht.

0·4485 *g* lufttrockener Substanz gaben 0·1665 *g* K_2SO_4 und 0·0196 *g* H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_7NO_7K_2S_2+H_2O$	Gefunden
H_2O.....	4·01	4·49
K.....	17·37	16·64

Das Silbersalz $C_{13}H_7NO(SO_3Ag)_2$ wird am besten erhalten, wenn man eine kalte concentrirte Lösung des Kali- oder Natronsalzes mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silber versetzt. Anfangs entsteht ein gelatinöser Niederschlag, der nach und nach ein mehr krystallinisches Gefüge annimmt. Man filtrirt, wäscht und trocknet vorsichtig im Dunklen. Beim Erwärmen und am Lichte wird das Salz bald zersetzt. Im Wasser ist es nicht unbedeutend löslich.

Digitized by Google

Analyse des phenylindoxazendisulfosauren Silbers:

0·3098 *g* Substanz gaben 0·1470 *g* AgCl+0·0068 *g* Ag.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{13}H_7NO_7S_2Ag_2$	Gefunden
Ag.....	37·96	37·90

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz ist krystallwasserfrei.

Es wurden noch ein Kalk-, Zink- und Cadmiumsalz erhalten. Ferner wurde durch Behandeln des Natriumsalzes mit Phosphorpentachlorid ein Sulfochlorid, und aus diesem mit kohlensaurem Ammon ein Sulfamid vom Schmelzpunkte 187—188° C. dargestellt. Die Körper sind zum Theile schlecht charakterisirt, und infolge dessen unterblieb vorläufig die Analyse, doch behalte ich mir vor, auf dieselben in einer II. Mittheilung noch näher zurückzukommen.

Bromirung.

Lässt man Phenylindoxazen in einem Exsiccator über Brom stehen, so wird letzteres absorbirt und die Masse nach und nach flüssig. Über Natronkalk gestellt erstarrt dieselbe alsbald zu einem festen Kuchen von gelbbrauner Farbe, der aber im Allgemeinen sein Brom, zum Theil schon an der Luft, leicht abgibt. Mit Wasser gekocht wird das Indoxazen regenerirt. Wahrscheinlich liegt ein leicht zersetzbares Perbromid vor. Einmal erhielt ich beim Behandeln mit Brom unter Abscheidung von Bromwasserstoff ein Bisubstitutionsproduct in Form schöner weisser Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 148—149°C.

Dibromphenylindoxazen ist in Alkohol und Eisessig schwer, in Äther sehr leicht löslich. Mit Natriumäthylat 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht trat keine Abspaltung von Brom ein.

0·1546 *g* der auf dem Wasserbade getrockneten Substanz lieferten bei einer Halogenbestimmung im zugeschmolzenen Rohre nach Carius 0·1638 *g* AgBr.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{13}H_7NOBr_2$	Gefunden
Br	45·32	45·08

Ein Versuch, diesen Körper zum zweiten Male darzustellen, ist mir nicht gelungen.

Einwirkung schmelzenden Alkalis auf phenylindoxazendisulfosaures Natrium.

Das Natriumsalz wurde mit der vier- bis fünffachen Menge Ätzkali etwa $1^1/_2$ Stunde in einem Ölbade auf 250° C. erhitzt.[1] Die Masse reagirt erst unter starkem Aufschäumen, färbt sich dunkelroth und verwandelt sich schliesslich in eine feinblasige homogene Masse. Während der Schmelze ist der charakteristische Geruch organischer Stickstoffbasen zu verspüren. Nach dem Erkalten löst man in Wasser, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, wobei der Geruch von schwefliger Säure sehr deutlich wahrzunehmen ist. Nach vier- bis fünfmaligem Ausäthern bleibt ein rother, stark phenolartig riechender Körper, der schon auf dem Wasserbade sublimirt und adstringirend süsslich-bitter wie Resorcin schmeckt. Die Substanz gibt mit Bromwasser einen intensiv gelben Niederschlag, mit Eisenchlorid entsteht eine blauviolette Färbung, mit Phtalsäureanhydrid zusammengeschmolzen konnte keine Fluoresceinbildung beobachtet werden. Schwefel[2] oder Stickstoff[3] sind in dem Körper nicht enthalten. Derselbe ist in Wasser in der Kälte schwer, in Benzol, Xylol und Ligroin desgleichen, in Alkohol leicht löslich. Aus heissem Wasser umkrystallisirt schmolz er scharf bei 189° C.[4]

0·1486 *g* wasserfreier Substanz gab 0·0496 *g* H_2O und 0·3302 *g* CO_2.

---

[1] Barth und Schreder, Phenolschmelze. Berl. Ber. XII, S. 418.

[2] Schwefelprobe nach Ann. 159, S. 95.

[3] Stickstoffprobe nach Ann. 48, S. 367.

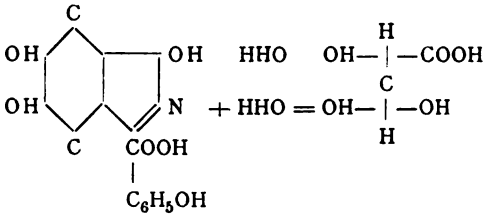
[4] Diese Untersuchung wurde noch im Heidelberger Universitätslaboratorium ausgeführt.

Digitized by Google

Dies entspricht in 100 Theilen:

C.....	60·60
H.....	3·71

Es wurde vermuthet, dass die Reaction nach dem folgenden Schema vor sich gegangen sei und dachte ich daher eine Dioxysalicylsäure zu finden.



Der resultirende Körper sollte also eine Trioxybenzoesäure $C_6H_2(OH)_3COOH$ sein, doch stimmt die Analyse nicht darauf.

	Berechnet für $C_7H_6O_5$	Gefunden
C.....	49·41	60·60
H.....	3·51	3·71

Dagegen stimmen die Zahlen approximativ auf Salicylsäure, sowie auch auf ein fünffach hydroxylirtes Benzophenon.

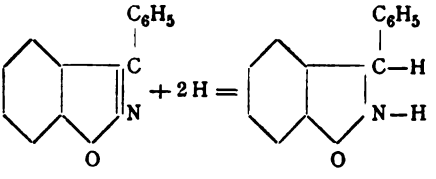
	Berechnet für Salicylsäure $C_7H_6O_3$	Berechnet für $C_{13}H_{10}O_6$
C.....	60·87	59·54
H.....	4·35	3·81

Wegen Mangel an der äusserst langwierig und schwierig darzustellenden Substanz konnte ich das interessante Spaltungsproduct nicht mehr näher charakterisiren.

Hydrirung.

Bei näherer Betrachtung der Structurformel des Indoxazens erschien es wahrscheinlich, dass Wasserstoff im Status nascens leicht einwirken wird und voraussichtlich die doppelte Bindung zur Lösung kommt, unter Bildung eines Dihydrophenylindoxazens.

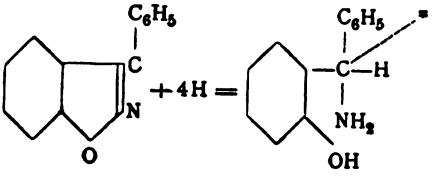
Digitized by Google



Phenylindoxazen Phenylhydroindoxazen

Nach Analogie des Acetessigesters, des Nitromethans u. s. w. könnte dann der negative Charakter der Imidgruppe dem zweiten Wasserstoffatom die Ersetzbarkeit durch K, Na oder von Säureresten verleihen.

Ferner war noch eine zweite Möglichkeit die Bildung eines Tetrahydrokörpers unter Aufspaltung des Indoxazenringes



Meine bisherigen Versuche sprechen zu Gunsten der letzteren Ansicht, indem alle Analysen auf die Formel $C_{13}H_{13}NO$ stimmen. Der Structurformel gemäss ist der Körper als ein *o*-Kresol aufzufassen, wo in der Methylgruppe ein Wasserstoff durch Phenyl- und einer durch die Amidogruppe vertreten ist, und würde ihm der Name eines *o*-Kresolphenylamins[1] zu kommen.

Was die praktische Hydrirung anbelangt, so wurde die Baeyer-Ladenburg'sche Methode[2] angewandt, und zwar in der Form wie sie von Bamberger speciell für die Hydrirung von Naphthalin und seiner Derivate empfohlen wird,[3] indem man Natrium in eine äthylalkoholische Lösung rasch einträgt.

[1] Wie die Structurformel zeigt, kann man im Molekül des *o*-Kresolphenylamins einen asymmetrischen Kohlenstoff annehmen, der mit einem Sternchen* versehen ist. Hiernach könnte die Verbindung optisch activ, oder eine racemische Modification sein. Die nähere Untersuchung hierüber soll einem späteren Zeitpunkte vorbehalten bleiben.

[2] Berl. Ber. XII, S. 459. Ann. 247, S. 51, Reduction des Chlor-Oxindolchlorids.

[3] Bamberger, Über die Hydrirung aromatischer Kohlenwasserstoffe. Berl. Ber. XX, S. 3073, sowie Bamberger und Kitschelt, Über das Ver-

Digitized by Google

Man verfährt dabei am besten so, dass man 20 *g* Indoxazen in einem Kolben in circa $^1/_4$ Liter Alkohol löst und mit einem aufrecht stehenden Kühler verbindet. Nachdem der Kolbeninhalt zum Sieden gebracht wurde, fügt man durch die obere Öffnung des Kühlrohres Natrium in mässig grossen Scheiben und in rascher Aufeinanderfolge ein, so dass die Reaction recht stürmisch verläuft. Wenn man circa 15 *g* Natrium eingetragen hat, beginnt die Reaction träger zu werden und alsbald erstarrt die Masse zu einem festen Brei. Durch Zusatz neuer Mengen Alkohol kann wohl die Einwirkung wieder begünstigt werden, doch empfiehlt es sich die Verdünnung nicht allzuweit zu bringen und nur etwa 20—25 *g* Natrium einzutragen und hierbei häufig den Kolben gut durchzuschütteln. Man lässt nun erkalten, giesst vorsichtig in salzsäurehältiges Wasser und verjagt den Alkohol am Wasserbade, wobei sich das unveränderte Indoxazen als braunes Öl abscheidet, das man zweckmässig zu einer neuen Hydrirung verwenden kann.

Man filtrirt, entfärbt durch Zinnchlorür und Schwefelwasserstoff, zum Schluss kocht man noch mit Thierkohle und erhält dann eine fast farblose salzsaure Lösung der neuen Base. Nach vorsichtigem Übersättigen mit Natriumcarbonat schüttelt man wiederholt mit Äther aus, trocknet die ätherische Lösung mit Chlorcalcium und destillirt hierauf den grössten Theil des Äthers ab. Es bleibt nun ein rothbraun gefärbtes Öl zurück, welches schwer krystallisirt. Am einfachsten verfährt man, wenn man die concentrirte ätherische Lösung vorsichtig in kalt gehaltenes Ligroin giesst. Die anfangs noch flüssige Base wird beim häufigen Umrühren nach einiger Zeit fest und haftet stark an den Gefässwänden. Man lässt nun eine zeitlang stehen, filtrirt und wäscht mit Ligroin. Die so erhaltene Base ist gewöhnlich schwach rosenroth gefärbt, durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Lösen in Alkohol und neuerliches Fällen mit Ligroin kann die Base in farblosem Zustande erhalten werden, man trocknet dieselbe im Vacuum über Paraffin.

Die Hydrirung des Phenylindoxazens in saurer Lösung erfolgt ziemlich schwierig und kann nur durch Zusatz von

halten von Naphthalin und Anthracen bei der Reduction. Berl. Ber. XXIII, S. 1561 ferner Berl. Ber. XX, S. 2916; Berl. Ber. XXI, S. 847.

Digitized by Google

Alkohol oder Eisessig bewerkstelligt werden. Da die Reaction hier möglicherweise anders verlaufen könnte, so wurde ein Versuch mit Zinn und Salzsäure ausgeführt. Lange Zeit bleibt der grösste Theil der Substanz unangegriffen und fällt beim Erkalten der weingeistigen Lösung unverändert aus; erst nach ein- bis zweitägigem Kochen am Rückflusskühler wird sie theilweise hydrirt und geht eine Verbindung in die salzsaure Lösung; hiebei werden aber beträchtliche Mengen von Zinn aufgebraucht, dessen Entfernung durch Schwefelwasserstoff umständlich und langwierig ist.

Wird eine solche entzinnte Flüssigkeit zur Verjagung der freien Salzsäure verdampft und mit etwas reiner Thierkohle entfärbt, so scheidet sich bei hinreichender Concentration das salzsaure Salz einer Base aus. Wird letztere durch kohlensaures Natron in Freiheit gesetzt und ausgeäthert, so bleibt nach dem Abdestilliren des Äthers ein schwach rothbraunes Öl zurück, welches auf Zusatz von Petroleumäther krystallisirt und im Schmelzpunkte, sowie allen übrigen Eigenschaften identisch ist mit der bereits beschriebenen Hydrobase.

Der Körper löst sich sowohl in Säuren wie in verdünnten Laugen. Durch concentrirte Natronlauge fällt das Natriumsalz. Chlorammon fällt aus der alkalischen Lösung ebenfalls die Base. In Wasser löst sie sich nur in geringer Menge, leicht dagegen in Äther und Chloroform, weniger gut in Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt sie in kleinkörnigen, warzig aussehenden Krystallen, die im feuchten Zustande an der Luft leicht nachdunkeln und verharzen. Ihre alkoholische Lösung färbt Lackmus intensiv blau. Die Base hat einen schwach aromatischen Geruch und schmilzt bei 102—3° C.[1] scharf. Mit wässerigem Silbernitrat entsteht in kalter alkoholischer Lösung ein schöner amorpher weisser Niederschlag, der beim Erhitzen reducirt wird, mit Kupfervitriol ein zeisiggrüner Niederschlag. Fehling'sche Lösung wird nicht reducirt. Beim Erhitzen mit Chloroform und alkoholischem Kali

[1] Der Schmelzpunkt der Base wurde mit einem Thermometer controlirt, welches von der königl. physikalischen Reichsanstalt in Charlottenburg stammte und dessen Richtigkeit durch ein Zeugnis belegt war.

Digitized by Google

tritt der charakteristische Geruch des Isonitrils nicht auf, indessen ist dies für die Abwesenheit der Amidogruppe nicht beweisführend, da das structurverwandte Benzylamin dieselbe Reaction zeigt. Der Körper gibt in schwefelsaurer Lösung mit Nitrosylschwefelsäure eine braune Färbung (Phenolreaction). Mit übermangansaurem Kali in schwefelsaurer Lösung tritt Entfärbung ein, während Phenylindoxazen diese Reaction nicht zeigt. Ich glaubte daher die Anzahl der angelagerten Wasserstoffatome eventuell massanalytisch bestimmen zu können, doch geht die Oxydation zu weit und der Körper wird ganz verbrannt.

Die salzsaure Lösung der Base wird durch Ferro- oder Ferridcyankalium nicht gefällt.

Salpetersäure wirkt auf die Substanz leicht ein; beim Erwärmen mit schwacher Säure tritt schon Gelbfärbung und der Geruch nach Nitrokörpern auf; aus der verdünnten Lösung scheidet sich dann beim Abkühlen und auf Zusatz von Ammon ein flockiger Körper aus, der von Äther aufgenommen wird und beim Verdunsten desselben in gelben Krystallen ausfällt. Zur Erzielung einer guten Ausbeute ist die Einhaltung gewisser Bedingungen nothwendig. Wird die Base in Eisessig gelöst und die annähernd berechnete Menge Salpetersäure hinzugefügt, so bildet sich gleichfalls ein Nitroproduct, das auf Zusatz von Wasser fällt. Als Nitroderivate sind die Körper gut charakterisirt: dieselben werden durch Zinnchlorür entfärbt.

Concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure wirken auch bei starker Kühlung heftig ein, und es entstehen hier höher nitrirte Producte.

Wird die Base in Chloroform gelöst und lässt man Brom, das mit demselben Mittel verdünnt wird, zutropfen, so verschwindet die Farbe des letzteren, und es entstehen in Alkohol, Äther etc. leicht lösliche bromhältige Körper.

Die Analyse der im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

I. 0·1598 *g* Substanz gaben mit Kupferoxydasbest verbrannt 0·4601 Kohlensäure und 0·1005 *g* Wasser.

II. 0·1405 *g* Substanz gaben 0·4012 *g* Kohlensäure und 0·0853 *g* Wasser.

Digitized by Google

III. 0·1589 *g* Substanz gaben 0·4566 *g* Kohlensäure und 0·0949 *g* Wasser.

IV. 0·1385 *g* Substanz gaben 0·3960 *g* Kohlensäure und 0·0837 *g* Wasser.

V. 0·1264 *g* Substanz lieferten bei 18° C. und 760 *mm* Druck 7·8 cm^3 feuchten Stickstoff.

Gefunden in 100 Theilen:

	1.	2.	3.	4.	5.
C	78·67	77·87	78·37	77·97	—
H	6·98	6·74	6·64	6·72	—
N	—	—	—	—	7·13

	Berechnet für $C_{13}H_{11}NO$	Berechnet für $C_{13}H_{13}NO$
C	79·18	78·39
H	5·58	6·53
N	7·11	7·03

Die durch die Analysen gefundenen Zahlen sprechen für die letztere Formel.

Mit Säuren liefert die Base zum Theil sehr gut charakterisirte Salze.

Chlorhydrat.

Dasselbe wird erhalten, indem man die Base in verdünnte Salzsäure einträgt und krystallisirt bei geringer Concentration in wohl ausgebildeten wasserfreien Prismen; dieselben sind in salzsäurehältigem Wasser schwer löslich, so dass sie aus concentrirter wässeriger Lösung hiedurch gefällt werden können. In Alkohol ist das Salz gleichfalls löslich. Es gibt mit einigen Metallchloriden gut charakterisirte Doppelsalze. Das Chlorid schmilzt bei 194—196° zu einer rothbraunen Flüssigkeit.

I. Analyse: 0·2340 *g* Substanz gaben 0·5680 *g* CO_2.
» » » » » 0·1284 *g* H_2O.

II. 0·3083 *g* Substanz gaben 0·1894 *g* AgCl.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.
Cl	—	15·19
C	66·20	—
H	6·09	—

	Berechnet für $C_{13}H_{11}NOHCl$	Berechnet für $C_{13}H_{13}NOHCl$
Cl	15·20	15·07
C	66·81	66·24
H	5·14	5·94

Chloroplatinat.

Fällt auf Zusatz von Platinchlorid zu einer kalten salzsauren Lösung der Base als ein hell orangegelber Niederschlag, der nach kurzer Zeit krystallinisch wird; in warmer Lösung entsteht der Körper in dichterer Form. Das Salz lässt sich ohne Zersetzung aus Wasser, worin es in der Kälte schwer löslich ist, krystallisiren. Es bildet spitze zu Büscheln vereinigte Nadeln, die bei 110° krystallwasserfrei sind.

I. 0·2277 *g* H_2O freie Substanz gaben geglüht 0·0543 *g* Pt.
II. 0·3193 » » » » » » 0·0755 *g* Pt.

In 100 Theilen:

	Gefunden 1.	Gefunden 2.	Berechnet für $(C_{13}H_{13}NO)_2H_2PtCl_6$[1]
Pt	23·92	23·64	24·06

[1] Der Unterschied in der Analyse der folgenden Salze zwischen der Formel $C_{13}H_{11}NO$ und $C_{13}H_{13}NO$ ist so gering, dass er kaum die erlaubte Fehlergrenze überschreitet.

So zum Beispiel ergibt das Platinsalz:

	für $(C_{13}H_{11}NO)_2H_2PtCl_6$	für $(C_{13}H_{13}NO)_2H_2PtCl_6$
Pt	24·19	24·07
C	38·94	38·74
H	2·93	3·47

Digitized by Google

Natriumverbindung.

Dieselbe wurde erhalten, indem man eine weingeistige Lösung der Hydrobase mit einer möglichst genau berechneten (1 Mol.) Menge Natriumalkoholat versetzt und über Schwefelsäure verdunsten lässt. Nach einiger Zeit bildet sich ein Krystallbrei; man filtrirt, wäscht mit Weingeist vorsichtig und trocknet dann rasch auf der Thonplatte. Das Product stellt feine, filzartige Nädelchen dar, die beim Trocknen ihr Aussehen einbüssen. Die Substanz ist im Wasser sehr leicht löslich.

0·3060 *g* Substanz gaben 0·0875 *g* Na_2SO_4 und verloren bei 115° 0·0445 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{12}NaNO + 2H_2O$
Na.....	9·03	9·33
H_2O	14·54	14·01

Jodhydrat.

Wird in analoger Weise wie das Chlorhydrat erhalten und krystallisirt erst nach längerer Zeit in seidenglänzenden feinen filzartigen Nädelchen ohne Krystallwasser. Beim Erhitzen im offenen Capillarrohr erweicht das Salz unter Gelbfärbung bei 180° C. und verwandelt sich bei höherer Temperatur in eine theerige Masse.

0·2001 *g* Substanz gaben in Wasser gelöst und mit $AgNO_3$ gefällt etc. 0·1434 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{13}NO + HJ$
J.....	38·71	38·83

Sulfat.

Durch vorsichtiges Neutralisiren der Base mit verdünnter Schwefelsäure unter Vermeidung eines grösseren Überschusses erhält man nach einiger Zeit feine, zu Sternen sich gruppirende

Digitized by Google

Nadeln, die nach dem Filtriren und Auswaschen mit reinem Wasser auf der Platte getrocknet frei von dem letzteren Mittel sind. Das Salz erweicht beim Erhitzen im Capillarrohr bei 180° C. und zersetzt sich allmälig bei höherer Temperatur.

0·3010 *g* Substanz gaben im Wasser gelöst mit $BaCl_2$ gefällt etc. 0·1422 *g* $BaSO_4$.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{13}H_{13}NO)_2H_2SO_4$
H_2SO_4.....	19·84	19·75

Nitrat.

Erhält man auf dieselbe Art wie das Sulfat. Es krystallisirt in prächtigen Würfeln, die beträchtliche Grösse erreichen können und dann farblos erscheinen. An Krystallisationsvermögen übertrifft dasselbe die oben beschriebenen Salze dieser Base. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, schmilzt im offenen Capillarrohr bei 98° C. zu einer fast farblosen Flüssigkeit, die sich beim weiteren Erhitzen unter Gasentwicklung und Bräunung zersetzt. Hiedurch, sowie durch die leichte Bildungsweise ist dieses Salz für diese Verbindung charakterisirt. Es enthält Krystallwasser, dessen directe Bestimmung schwierig und unsicher ist, weshalb dasselbe der Elementaranalyse unterworfen wurde.

0·2350 *g* lufttrockener Substanz gaben mit Kupferoxydasbest verbrannt 0·4893 *g* Kohlensäure und 0·1278 *g* Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{13}NOHNO_3+H_2O$
C.....	55·70	55·71
H.....	6·04	5·75

Oxalsaures Salz.

Durch längeres Kochen der Base mit einer verdünnten Auflösung von Oxalsäure erhält man beim längeren Stehenlassen einen dichten, weissen, undeutlich krystallisirenden Niederschlag, der im kalten Wasser ziemlich schwer, im heissen Wasser aber leicht löslich ist. Alkohol löst denselben ebenfalls.

Digitized by Google

Beim Erhitzen im Capillarrohr schmilzt das Salz bei 214°, nachdem es sich vorher orangeroth verfärbt hat.

0·1580 *g* gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0·3627 *g* CO_2 und 0·0793 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{13}NO+C_2H_2O_4$
C.....	62·61	62·28
H	5·57	5·17

Wie die Analyse zeigt, liegt hier ein saures Oxalat vor.

Pikrat.

Eine weingeistige Lösung der Base wird durch eine ebensolche von Pikrinsäure nicht gefällt. Erwärmt man dagegen eine wässerige Lösung dieser Säure mit der Substanz, so wird letztere aufgenommen; beim mässigen Verdunsten dieser Lösung scheidet sich ein gelbes Öl ab, das alsbald krystallinisch erstarrt und das Pikrat dieser Base bildet. Im Capillarrohr erhitzt, verwandelt es sich nach und nach in eine schwarze kohlige Masse, ohne dass man einen eigentlichen Schmelzpunkt beobachtet.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0·2200*g* Substanz gaben 0·4260 *g* CO_2 und 0·0795 *g* H_2O.

	Berechnet für $(C_{13}H_{13}NO)+C_6H_2(NO_2)_3HO$	Gefunden
C.....	52·90	52·80
H	3·72	4·01

Tartrat.

Ist gleichfalls leicht aus Weinsäure und der freien Base zu erhalten. Wegen seiner schwereren Löslichkeit in kaltem Wasser krystallisirt es ziemlich leicht und stellt kleine Prismen dar, die bei langsamem Erkalten oft farblos erscheinen, und schmeckt wie die meisten Salze dieser Base schwach bitter,

Digitized by Google

färbt sich, über 200° erhitzt, nach und nach braun und braust bei 245—250° stark auf. Bei der Elementaranalyse wurden Zahlen für ein neutrales Salz erhalten.

0·2160 *g* Substanz gaben mit Kupferoxydasbest verbrannt 0·5160 *g* CO_2 und 0·1185 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{13}H_{13}NO)_2C_4H_6O_6$
C	65·17	65·69
H	6·04	5·83

Dibenzoat.

1 *g* Natriumsalz des hydrirten Phenylindoxazens wird in Wasser und etwas Kali gelöst und mit einem Überschuss von frisch destillirtem Benzoylchlorid versetzt. In der Wärme scheidet sich ein weisser Körper aus, der sich beim Abkühlen zusammenballt. Man giesst vom Wasser ab, wäscht mehrmals mit Wasser nach und verreibt dann den Körper mit Alkohol, um das überschüssige Benzoylchlorid zu entfernen. Man saugt den entstandenen Niederschlag an der Pumpe ab, wäscht mit Alkohol nach und löst den schön weissen Filterrückstand in kochendem Alkohol. Der Körper ist in Alkohol sehr schwer löslich, aus verdünntem Alkohol krystallisirt er in prachtvollen weissen Krystallnadeln.

Der Schmelzpunkt liegt scharf bei 176° C.

Stickstoffbestimmung nach Dumas vorgenommen an der auf dem Wasserbade bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz.

0·2064 *g* Substanz lieferten bei 18° und 755 *mm* Druck 6·3 cm^3 Stickstoff.

	Berechnet für $C_{27}H_{21}NO_3$	Gefunden
N	3·45	3·50

Verseifung des Dibenzoats.

Der Körper gibt, mit alkoholischer Natronlauge gekocht, einen Niederschlag, der wahrscheinlich das Natriumsalz des

Digitized by Google

Monohydroindoxazenbenzoats ist. In Wasser löst sich dieses Salz, auf Zusatz von Säuren wird es aber wieder gefällt. Es ist ein sehr hoch schmelzender Körper, was gegen die Vermuthung spricht, dass sich das freie Hydrophenylindoxazen zurückgebildet habe.

Monobenzoat.

0·5 *g* Dibenzoat werden mit etwas Alkohol angefeuchtet, in Natronlauge gelöst und über freier Flamme am Rückflusskühler 2 Stunden lang gekocht. Es scheidet sich aus der klaren Lösung ein weisser Kuchen ab. Man fischt denselben mit einem Spatel aus der alkalischen Flüssigkeit heraus, presst ihn auf Thon und zwischen Fliesspapier ab. Der Körper wird jetzt in heissem Wasser gelöst und der durch Schwefelsäure entstandene Niederschlag an der Saugpumpe abfiltrirt. Der Filterrückstand, das Monobenzoat dieses Körpers, löst sich schwer in verdünntem Alkohol, sowie in Eisessig. Wir krystallisirten den Körper aus heissem Eisessig um und erhielten ihn auf diese Weise in dicken, weissen Kryställchen vom Schmelzpunkte 208° C. Das schwefelsaure Filtrat wird der Wasserdampfdestillation unterworfen, dann mit Kochsalz bis zur Sättigung versetzt, ausgeäthert und der Äther verdampft. Die hinterbleibende Benzoesäure wurde durch Bestimmung des Schmelzpunktes charakterisirt.

Stickstoffbestimmung nach Dumas an der auf dem Wasserbade bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz:

0·1874 *g* Substanz lieferten bei 20° C. und 749 *mm* Druck 7·9 cm^3 Stickstoff.

	Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_2$	Gefunden
N	4·65	4·75

Die Darstellung der beiden letzten Verbindungen soll wiederholt werden.

Herr Prof. Gärtner wird die besondere Freundlichkeit haben, die Hydrobase auf ihre physiologischen Wirkungen zu untersuchen.

Digitized by Google

XXV. SITZUNG VOM 29. NOVEMBER 1894.

Der Secretär legt das im Auftrage Sr. k. u. k. Hoheit des durchlauchtigsten Herrn Erzherzog Ludwig Salvators, Ehrenmitgliedes der kaiserl. Akademie, von der Buchdruckerei Heinrich Mercy in Prag übermittelte Druckwerk: »Die Liparischen Inseln. VIII. Allgemeiner Theil« vor.

Ferner legt der Secretär den 44. Jahrgang des Almanach der kaiserl. Akademie für das Jahr 1894 und das erschienene Heft VIII (October 1894), Abtheilung II. a. des 103. Bandes der Sitzungsberichte vor.

Herr Prof. Dr. V. Hilber in Graz dankt für die ihm zur Fortsetzung seiner geologischen Forschungen in der südlichen europäischen Türkei aus den Erträgnissen der Boué-Stiftung bewilligte Reisesubvention; desgleichen dankt Herr Prof. Dr. Ed. Richter in Graz für eine ihm zum Zwecke des Studiums der Terrainformen in der Hochregion des scandinavischen Gebirges von der Akademie gewährte Reisesubvention.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. Alexander Bauer übersendet eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz von Dr. G. v. Georgievics: »Über das Wesen des Färbeprocesses.«

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Beiträge zur Kenntniss der Laubmoosflora des Hochgebirgstheiles der Sierra Nevada in Spanien«, von Prof. Dr. F. v. Höhnel an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

Digitized by Google

2. »Die Wirkungsweise der Condensatoren im Wechselstromkreise«, von Dr. Gustav Benischke in Innsbruck.
3. Einige Bemerkungen zu J. Finger's Abhandlung: »Das Potential der inneren Kräfte etc. (I.)«, von Prof. Dr. Waldemar Voigt in Göttingen.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht folgende zwei im I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeiten:

1. »Studien über Quercetin und seine Derivate« (X. Abhandlung), von Dr. J. Herzig.
2. »Über die Einwirkung von Alkalien auf bromirte Phloroglucinderivate«, von J. Herzig und J. Pollak.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit von Herrn Ernst Roithner: »Zur Kenntniss des Äthylenoxydes«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Erzherzog Ludwig Salvator, Die Liparischen Inseln. VIII. Allgemeiner Theil. Prag, 1894; Folio.

Le Musée Bohême, Système silurien du centre de la Bohême par Joachim Barrande. Ière Partie: Recherches Paléontologiques. Continuation éditée par le Musée Bohême. Vol. VIII. Tome Ier. *Bryozoaires*, *Hydrozoaires* et partie des *Anthozoaires* par Ph. Počta. (Text et 21 Planches.) (De la part du Musée Bohême conformément au désir exprimé par Joachim Barrande dans son testament.) Prague, 1894; 4°.

Haeckel, E., Systematische Phylogenie der Protisten und Pflanzen. I. Theil des Entwurfs einer systematischen Phylogenie. Berlin, 1894; 8°.

Digitized by Google

Zur Kenntniss des Äthylenoxydes

von

Ernst Roithner.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

Aus dem gesammten Verhalten des Äthylenoxydes ersieht man, dass dieser Körper sehr geeignet ist, mit anderen additionelle Verbindungen einzugehen.

Dabei schien mir besonders die Frage von Interesse, ob die Addition durch Bindung von Kohlenstoff an Kohlenstoff oder in anderer Weise erfolgt. Dieselbe Frage kann auch bei der Polymerisation des Äthylenoxydes aufgeworfen werden. Die folgenden Versuche sind hauptsächlich in der Absicht, solche additionelle Verbindungen darzustellen und ihre Constitution, sowie auch die der bereits bekannten festen Polymeren aufzuklären unternommen worden. Einige Worte über die Darstellung des Äthylenoxydes mögen vorangeschickt werden.

Zur Darstellung des Äthylenoxydes.

Das zu meinen Versuchen verwendete Äthylenoxyd wurde nach der von Demole[1] zuerst in Anwendung gebrachten Bereitungsweise dargestellt und auch sein Verfahren im Wesentlichen beibehalten.

Anstatt aber wie dieser gleich das ganze Chloracetin mit der zur Zersetzung desselben erforderlichen Menge von Ätzkali zusammenzubringen, wobei doch oft infolge zu schneller Äthylenoxydentwicklung ungenügende Condensation desselben erfolgt,

[1] Ann. 173, S. 125.

Digitized by Google

zog ich es vor, das Chloracetin erst allmälig mittelst Tropftrichters auf ein im gekühlten Zersetzungskolben enthaltenes Gemisch von gröblich gepulvertem Kali und Quarzsand (letzterer als Verdünnungsmittel) einfliessen zu lassen. Dadurch wurde eine langsame aber gleichmässige Entwicklung, respective Destillation des Äthylenoxydes bewirkt.

Demole und schon früher Würtz trockneten ihr Äthylenoxyd mit Chlorcalcium, welches Trockenmittel ich aber durchaus nicht zweckentsprechend fand. Unter bedeutender Erwärmung reagirt nämlich das feuchte Äthylenoxyd mit Chlorcalcium, und zwar unter Bildung von Äthylenchlorhydrin, respective Kalk, wodurch, abgesehen von Verlusten an Äthylenoxyd, ein vollständiges Trocknen desselben wohl verhindert werden dürfte. An Stelle des Chlorcalciums habe ich mich daher frisch geglühten Natronkalkes bedient und das Äthylenoxyd durch eine längere, mit diesem gefüllte Röhre geleitet.

Äthylenoxyd und Chlorcalcium.

Dass Äthylenoxyd, wie eben erwähnt, auch den Kalksalzen gegenüber seine basischen Eigenschaften hervorkehrt, scheint bis jetzt noch nicht beobachtet worden zu sein, unterliegt aber nach meinen Versuchen keinem Zweifel.

Lässt man z. B. Äthylenoxyd mit einem Überschusse krystallisirten Chlorcalciums im Einschmelzrohre einige Zeit stehen, so findet man bald an Stelle der Krystalle einen weissen pulverigen Niederschlag, dessen Menge bei gelindem Erwärmen noch so bedeutend zunimmt, dass schliesslich der ganze Röhreninhalt zu einer festen Masse erstarrt. Dieselbe erweist sich bei der Untersuchung als Kalk, während nebenbei Chlorhydrin in einer dem angewandten Äthylenoxyd entsprechenden Menge erhalten wird.

Äthylenoxyd und Jod.

Gelegentlich eines Versuches, Jod an Äthylenoxyd zu addiren, wurde das letztere mit einer Auflösung von Jod in vollständig neutralem Jodkalium versetzt. Nach einigem Stehen hatte sich unter Verschwinden der braunen Farbe der Jodlösung eine reichliche Menge von gelben Krystallen abge-

Digitized by Google

schieden, die sich bei der Untersuchung als Jodoform erwiesen. Schneller erfolgt die Jodoformbildung bei Gegenwart von Kali, also bei der gewöhnlichen Ausführung der Jodoformreaction.

Diese jedenfalls auffallende Jodoformbildung beruht wohl entweder auf einer Umwandlung des Äthylenoxydes in das isomere Aldehyd, oder auf einer directen Spaltung des Äthylenoxydes, wobei eine substituirende Wirkung des Jods durch die basische Natur des Äthylenoxydes ermöglicht wird.

Einwirkung von Äthylenoxyd auf einige Amine.

Äthylenoxyd und Piperidin.

Das chlorwasserstoffsaure Salz eines $C_5H_{10}N.CH_2.CH_2OH$ war bereits von Ladenburg[1] durch Einwirkung von Äthylenchlorhydrin auf Piperidin erhalten worden. Daraus stellte derselbe dann die freie Base dar.

Letztere suchte ich direct durch Anlagerung von Äthylenoxyd an Piperidin zu erhalten.

Zu diesem Zwecke brachte ich das Äthylenoxyd mit Piperidin in molecularen Verhältnissen zusammen und erhitzte das Gemisch im Einschmelzrohr durch ungefähr 5 Stunden auf 100°. Das Volum der Flüssigkeit nahm dabei ziemlich ab, ihre Consistenz wurde eine dickere und liess sich beim Öffnen des Rohres kein Äthylenoxyd mehr constatiren. Der Destillation unterworfen, ging sie fast constant bei 199° über. Denselben Siedepunkt gibt auch Ladenburg für das Oxäthylpiperidin an.

Die Verbrennung an 0·225 *g* dieses Körpers vorgenommen, ergab 0·538 *g* CO_2 und 0·235 *g* H_2O, entsprechend:

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{15}NO$
C	65·20	65·11
H	11·60	11·62

Das salzsaure Salz der Base zeigte denselben Schmelzpunkt, den auch Ladenburg für sein aus Chlorhydrin und Piperidin direct erhaltenes Product fand (Schmelzpunkt 120°).

[1] B. 14, 1877.

Digitized by Google

Diese Resultate liessen demnach keinen Zweifel zu, dass die Anlagerung von Äthylenoxyd an das Piperidin wirklich erfolgt ist, und dass der so entstandene Körper mit dem Ladenburg'schen Oxyäthylpiperidin identisch ist.

Äthylenoxyd und Pyridin.

Als ich Äthylenoxyd mit Pyridin bei Gegenwart von etwas Wasser zusammenbrachte, trat totale Verharzung ein. Aus der dunkelbraun gefärbten, harzartigen Masse liess sich trotz vieler Versuche nichts isoliren.

Da die erwartete Base immerhin Interesse bieten konnte, versuchte ich zu ihr auf anderem Wege zu gelangen, nämlich durch Darstellung ihres Chlorides, welches wohl wahrscheinlich mittelst Chlorhydrin zu erhalten war und Freimachung der Base daraus mit Silberoxyd und Wasser.

Pyridin wurde mit Äthylenchlorhydrin in molecularem Verhältnisse zusammengebracht und ungefähr 12 Stunden auf den Siedepunkt des Chlorhydrins erhitzt.

Der Röhreninhalt erstarrte dann beim Erkalten zu schönen Krystallen, die auch ein gut krystallisirtes Platindoppelsalz vom Schmelzpunkt 175° lieferten.

0·402 *g* des Chloroplatinates lieferten 0·375 *g* CO_2, 0·118 *g* H_2O und 0·1195 *g* Pt, entsprechend:

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_{10}NOCl)_2PtCl_4$
C	25·42	25·52
H	3·26	3·03
Pt .....,	29·72	29·95

Es lag also wirklich das Chloroplatinat der gewünschten Verbindung vor.

Zur Freimachung der Base aus dem Chloride wurde dasselbe in Wasser gelöst und mit Silberoxyd behandelt.

Die Reaction der anfangs neutralen Lösung wurde nunmehr stark alkalisch und zeigte in hervorragendem Grade ätzende Eigenschaften. Zugleich trat schwacher Pyridingeruch

Digitized by Google

auf. Nach Entfernung des ganzen Chlors aus der Lösung wurde diese im Vacuum über Schwefelsäure dem Eindunsten überlassen. Dabei trat aber wieder Verharzung ein und das so erhaltene Harz schien mit dem aus Pyridin und Äthylenoxyd entstandenen identisch zu sein.

Äthylenoxyd und Phenylhydrazin.

Nach Balbiano[1] entsteht durch die Aufeinanderwirkung beider ein Phenylhydrazinäthylalkohol.

Über Darstellung, Eigenschaften etc. dieses Körpers liegen aber keine weiteren Angaben vor, als dass er bei höherer Temperatur explosionsartig sich zersetze, welcher Umstand Balbiano auch die Zusammensetzung des Körpers durch Analyse zu ermitteln verhinderte.

Ich habe daher die Untersuchung der Einwirkungsproducte von Phenylhydrazin auf Äthylenoxyd wieder aufgenommen, will aber gleich erwähnen, dass keinem der von mir auf diese Weise dargestellten Körper die Eigenschaft der Explosivität zukam.

Äthylenoxyd wurde mit Phenylhydrazin im Verhältnisse der Moleculargewichte gemischt und dieses Gemisch dann während 5 Stunden im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt. Die Flüssigkeit wurde dabei unter ziemlicher Volumsabnahme so syrupös, dass zu vermuthen war, sie würde in der Kälte erstarren.

Da dies aber noch nicht bei —30° eintrat, wurde zur Destillation im Vacuum geschritten.

Die Hauptmenge destillirte von 180—187° (10 *mm*), nebstbei wurde ein geringer Antheil eines über 200° siedenden Productes erhalten.

Weiteres Ausfractioniren der Hauptmenge führte noch zur Abscheidung von ihr anhaftendem, höher siedendem Producte, ohne dass jedoch ihr Siedepunkt innerhalb engerer Grenzen zu liegen kam.

Das so erhaltene Product stellte eine schwach gelblich gefärbte, in Wasser ziemlich leicht lösliche, sehr dicke Flüssig-

[1] Gazz. chimic. it. 17, 240; accad. dei Lincei Rendic. (4) 3, 509.

Digitized by Google

keit dar. Wie schon erwähnt, erstarrte sie im Kältegemisch nicht. Von diesem Körper wurde eine Verbrennung vorgenommen.

0·228 *g* Substanz lieferten 0·5185 *g* CO_2 und 0·163 *g* H_2O, entsprechend:

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5N_2H_2(C_2H_4OH)$
C.....	62·01	63·15
H.....	7·94	7·89

Obwohl diese Resultate nicht scharf mit der erwarteten Formel stimmten, so war doch daraus zu ersehen, dass eine Anlagerung eingetreten war. Auch weiteres Destilliren führte zu keiner besser in seiner Zusammensetzung mit dem Additionsproducte stimmenden Fraction.

Es wurden dabei im Gegentheile Anzeichen einer geringen Zersetzung, wahrscheinlich Wasserabspaltung, wahrgenommen. Die Siedetemperatur rückte allmälig auf 200° hinauf; dabei liessen sich im Destillate Spuren von Feuchtigkeit bemerken, und bei der nach jeder Destillation vorgenommenen Verbrennung zeigte sich ein stetiges Ansteigen des Kohlenstoffgehaltes und Sinken des Wasserstoffgehaltes der Substanz. In besonderem Masse wurde diese Erscheinung bemerkt, als die Flüssigkeit längere Zeit, fast zwei Stunden, unter Verhinderung der Destillation im Sieden erhalten wurde. Durch diese Operation wurde der Kohlenstoffgehalt gleich um 3% erhöht, während der Wasserstoffgehalt im Verhältnisse dazu abnahm.

Es lag nahe, diese Wasserabspaltung im Oxyäthylphenylhydrazin direct durch den Einfluss dies bewirkender Agentien zu erzielen, um so vielleicht zu einem besser charakterisirten Körper zu gelangen. Aber auch diesbezügliche Versuche, angestellt mit Essigsäureanhydrid, Chlorzink, führten nur zu undestillirbaren, weder für sich, noch in Form von Salzen krystallisirenden Substanzen.

Infolge dieser Schwierigkeiten wurde auf das weitere Studium des vorliegenden Körpers verzichtet und nunmehr

Digitized by Google

versucht, ob es gelinge, mehr Äthylenoxyd in Phenylhydrazin einzuführen.

Phenylhydrazin wurde mit einem grossen Überschusse von Äthylenoxyd (auf 1 Molekül des ersteren wurden etwa 4 bis 5 Moleküle des letzteren berechnet) zusammengebracht und das Gemisch wieder auf 100° erhitzt. Merkwürdigerweise war auch hier, trotz dieses Überschusses an Äthylenoxyd, dasselbe vollständig in Reaction getreten.

Die resultirende Flüssigkeit, welche wieder trotz ihrer dicken Consistenz nicht in Kältegemisch erstarrte, destillirte im luftverdünnten Raume (10 *mm* Druck) bei 230—240°. Sie stellte eine gelblich gefärbte, leicht in Wasser lösliche, ganz geruchlose Flüssigkeit vor. Da weiteres Ausfractioniren derselben infolge ihrer hohen Siedetemperatur eine Zersetzung befürchten liess, wurde ein Theil davon direct zur Analyse verwendet.

0·314 *g* Substanz lieferten 0·688 *g* CO_2 und 0·248 *g* H_2O.
0·427 *g* Substanz lieferten 33 cm^3 N ($t = 21°$, $b = 745$ *mm*), entsprechend:

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5N_2H_3 . 5\,C_5H_4O$
C.....	57·99	58·53
H.....	8·77	8·50
N.....	8·64	8·53

Dieses Analysenergebniss konnte nicht anders gedeutet werden, als dass das überschüssige Äthylenoxyd mit dem wahrscheinlich zuerst entstandenen Trioxyäthylphenylhydrazin weiter reagirt hatte, unter Bildung eines den Polyäthylenglykolen entsprechenden Körpers von der Zusammensetzung

$$C_6H_5N_2(C_2H_4OH)_3 . 2\,C_2H_4O = C_6H_5N(C_2H_4O.C_2H_4OH)(C_2H_4OH)(C_2H_4.C_2H_4.OH)$$

Digitized by Google

Diese Vermuthung sollte durch eine quantitativ ausgeführte Spaltung des Additionsproductes mit Bromwasserstoff geprüft werden.

3 *g* des Additionsproductes, mit rauchender Bromwasserstoffsäure durch 10 Stunden erhitzt, lieferten etwas über 6 *g* Äthylenbromid. Erwartet wurden für den Fall, dass das ganze zugeführte Äthylenoxyd abgespalten wird, 8·5 *g* Äthylenbromid. Der fehlende Theil musste sich, wahrscheinlich noch an die Base gebunden, in der bromwasserstoffsauren Lösung vorfinden. Dieselbe hinterliess beim Eindampfen eine Krystallmasse, die sich als ein Gemisch von Bromammonium[1] und dem bromwasserstoffsauren Salz einer Base erwies, die im freien Zustande einen weissen, krystallinischen, mit Wasserdämpfen flüchtigen Körper darstellte. Derselbe schmolz etwas über 100° und lieferte ein schwerlösliches, krystallinisches Chloroplatinat. Vielleicht stellte er ein Derivat des Oxäthylanilins dar, was aber infolge seiner geringen Menge durch Analyse nicht festgestellt werden konnte.

---

[1] Phenylhydrazin wird durch mehrstündiges Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° vollständig in Ammoniak und Anilin, respective Bromanilin gespalten. Diese Spaltung verläuft quantitativ.

Eine gewogene Menge Phenylhydrazin wurde mit der ungefähr fünffachen Menge Bromwasserstoffsäure (spec. 1·75) durch 8 Stunden auf 100° erhitzt, das breiige Reactionsgemisch dann mit überschüssiger Natronlauge destillirt und im Destillate das NH_3 titrimetrisch bestimmt.

0·513 *g* $C_6H_5N_2H_3$ lieferten 0·0779 *g* NH_3, entsprechend:

In 100 Theilen

	Gefunden	Im Sinne der Spaltung berechnet
N	12·49	12·96

Das im Destillate zugleich vorhandene Anilin und die Bromaniline standen natürlich bei der Titration unter Anwendung von Lakmus als Indicator nicht im Wege. Die letzteren Körper werden wie folgt identificirt:

Anilin: Durch seine Reactionen, Siedepunkt und Schmelzpunkt des daraus dargestellten Acetanilids.

p-Monobromanilin (in sehr geringer Menge erhalten): Durch den Schmelzpunkt 63° und Schmelzpunkt des Acetylderivates.

m-Dibromanilin (Hauptmenge): Durch den Schmelzpunkt 79·5°, Brombestimmung und Schmelzpunkt des Acetylderivates (146°).

Digitized by Google

Die Identität des bei der Spaltung erhaltenen Äthylenbromids und des Bromammoniums wurde durch an diesen Körpern vorgenommene Brombestimmungen festgestellt.

0·103 *g* Äthylenbromid ergaben 0·206 *g* HgBr, entsprechend:

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_4Br_2$
Br	85·10	85·10

0·203 *g* NH_4Br lieferten 0·385 *g* HgBr, entsprechend:

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für NH_4Br
Br	81·49	81·63

Äthylenoxyd und Natriumäthylat.

Gleiche Moleküle Äthylenoxyd und alkoholfreies, bei 150° getrocknetes Natriumalkoholat wurden im Einschmelzrohr durch ungefähr 5 Stunden auf 100° erhitzt. Beim nunmehr erfolgten Öffnen der Röhre liess sich kein Äthylenoxyd mehr nachweisen. Der breiige Röhreninhalt löste sich in Wasser unter Abscheidung einer öligen Schicht. Letztere, welche aber in reinem Wasser löslich war, wurde der Destillation unterworfen. Zuerst ging mit Wasser vermischter Äthylalkohol über, dann stieg das Thermometer so hoch, dass die weitere Destillation, um einer Zersetzung der neuen Verbindung vorzubeugen, im Vacuum fortzusetzen räthlich erschien.

Von 110—210° (25 *mm*) destillirte die ganze Flüssigkeitsmenge ohne Rücklassung eines erheblichen Rückstandes. Trotz nunmehr vorgenommenen oftmaligen Fractionirens liess sich aus diesem Destillate kein Körper von constantem Siedepunkte isoliren. Zur Feststellung der Natur des entstandenen Körpers wurde jetzt seine Zersetzung mit concentrirter Jodwasserstoffsäure vorgenommen. Mit dieser durch 10 Stunden auf 100° erhitzt, spaltete er sich glatt in Jodäthyl und Äthylenjodid.

Digitized by Google

Beide Spaltungsproducte wurden identificirt durch Bestimmung des Siedepunktes, respective Schmelzpunktes und daran vorgenommener Halogenbestimmung.

0·205 *g* C_2H_5J lieferten 0·3085 *g* AgJ, entsprechend:

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für C_2H_5J
J	81·34	81·41

0·203 *g* $C_2H_4J_2$ lieferten 0·335 *g* AgJ, entsprechend:

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C_2H_4J
J	89·16	90·07

Diese Spaltungsproducte, die einen durch Anlagerung von Kohlenstoff an Kohlenstoff entstandenen Körper ausschlossen, liessen es wahrscheinlich erscheinen, dass ein den Polyäthylenalkoholen entsprechender Äthyläther entstanden war.

Auf dieses deutete ferner die Löslichkeit in Wasser, die hohe Siedetemperatur u. s. w. Auch die an dem höchst siedenden Antheile gemachte Verbrennung lässt diese Vermuthung nur bestätigen.

0·2558 *g* Substanz lieferten 0·5095 *g* CO_2 und 0·225 *g* H_2O, entsprechend:

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{14}O_3$
C	54·30	53·73
H	9·38	10·44

Äthylenoxyd und Phenol.

Äthylenoxyd und Phenol, beide im Verhältnisse der Moleculargewichte, wurden in einer Einschmelzröhre zusammengebracht und das Gemisch durch 10 Stunden auf 150° erhitzt.

Digitized by Google

Die vor dem Erhitzen ziemlich dünnflüssige Masse, das Phenol hatte sich nämlich im Äthylenoxyd gelöst, war nunmehr unter ziemlicher Volumscontraction dickflüssig geworden und das Äthylenoxyd, wie sich beim Öffnen der Röhre zeigte, verschwunden.

Bei der Destillation ging die Hauptmenge bei 237° (uncorr.) über, nebstbei wurde ein kleiner Antheil einer über 250° siedenden Flüssigkeit erhalten. Die Hauptfraction stellte eine farblose, dickflüssige, in Wasser fast unlösliche, in Kalilauge lösliche Flüssigkeit von brennendem Geschmacke und schwach an Phenol erinnerndem Geruche dar.

Die Verbrennung an 0·141 *g* dieser Substanz vorgenommen, ergab 0·361 *g* CO_2 und 0·091 *g* H_2O, entsprechend:

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{10}O_2$
C.....	69·82	69·52
H.....	7·17	7·24

Behufs Feststellung der Constitution des Additionsproductes (ein solches lag ja unzweifelhaft vor) wurden folgende Versuche ausgeführt.

a) Acetylirung.

Durch Erhitzen des neuen Körpers mit einem Überschusse von Essigsäureanhydrid im Rohr auf 150° wurde eine bei 241° bis 243° siedende Flüssigkeit erhalten, die, wie eine Analyse von derselben besagte, ein Monacetin des ursprünglichen Körpers darstellte.

0·195 *g* Substanz lieferten 0·476 *g* CO_2 und 0·118 *g* H_2O, entsprechend:

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_3$
C.....	66·56	66·66
H.....	6·72	6·66

Digitized by Google

b) Spaltung mit Bromwasserstoff.

Die Spaltung mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei 150° führte zu Äthylenbromid, dessen Identität durch Schmelzpunkt — Siedepunkt — und eine Brombestimmung festgestellt wurde, und zu Phenol neben einer geringen Menge von Bromphenol.

0·1545 *g* des wahrscheinlichen Äthylenbromids gaben 0·309 *g* AgBr, entsprechend:

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_4Br_2$
Br	85·04	85·10

c) Spaltung mit Jodwasserstoff.

Dieselbe, bewirkt durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 170° verlief in der Weise, dass sich Jodäthyl und Phenol bildeten. Letzteres konnte zwar nicht als solches, aber doch als Trijodphenol nachgewiesen werden. (Die nach beendeter Reaction neben Phenol noch stark überschüssiges Jod enthaltende Jodwasserstoffsäure war nämlich mit Natriumcarbonat neutralisirt worden, wodurch Anlass zur Bildung dieses Körpers gegeben war.) An beiden Körpern wurden die nöthigen Bestimmungen ausgeführt.

0·157 *g* der bei 72° siedenden Flüssigkeit lieferten 0·2363 *g* AgJ, entsprechend:

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für C_2H_5J
J	81·33	81·41

0·6065 *g* der Krystalle vom Schmelzpunkte 156° lieferten 0·8475 *g* CO_2 und 0·041 *g* H_2O, und 0·0884 *g* Substanz gaben 0·1312 *g* AgJ, entsprechend:

Digitized by Google

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3J_3O$
C.....	15·62	15·25
H.....	0·75	0·62
J	80·20	80·72

Nach all diesen Versuchsergebnissen hatte sich das Äthylenoxyd bloss an den Sauerstoff des Phenols angelagert, der neue Körper war ein Phenylglycoläther

$$\begin{matrix} CH_2.OC_6H_5 \\ CH_2\ OH \end{matrix}$$

Ein Derivat dieses Körpers, und zwar der Äthyläther desselben war von Henry[1] aus $CH_2Cl.CH_2Br$ dargestellt worden und musste ich durch Äthylirung meiner Verbindung zu diesem gelangen. Die Äthylirung bewirkte ich durch Erhitzen der Natriumverbindung des Äthers mit Jodäthyl. Die so erhaltene Flüssigkeit stimmte in ihrem Siedepunkte mit dem von Henry angegebenen (Siedepunkt 230°) überein. Einen weiteren Beweis für das thatsächliche Vorhandensein eines Phenylglycoläthyläthers

$$C_2H_4 \begin{matrix} OC_6H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$$

lieferte eine Verbrennung:

0·2095 *g* Substanz lieferten 0·554 *g* CO_2 und 0·163 *g* H_2O, entsprechend:

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2$
C.....	72·07	72·28
H.....	8·64	8·43

Der durch directe Anlagerung von Äthylenoxyd an Phenol erhaltene Phenylglycoläther musste auch durch Einwirkung

[1] Bl. 40, 324.

Digitized by Google

von Äthylenchlorhydrin auf Phenol, respective Phenolnatrium zu erhalten sein, wesshalb ich noch einen diesbezüglichen Versuch unternahm.

Phenol wurde mit der zu seiner Bindung erforderlichen Menge Natriumalkoholat, welch letzteres in der ungefähr fünffachen Menge von Alkohol gelöst war, zusammengebracht und dann das Chlorhydrin etwas im Überschusse zugegeben. Schon bei gewöhnlicher Temperatur schien Reaction einzutreten, erkennbar an der Ausscheidung von Chlornatrium. Durch Erhitzen des Gemisches im Einschlussrohre durch ungefähr 6 Stunden auf 100° wurde die Reaction zu Ende geführt. Die Röhre wurde nunmehr geöffnet, die alkoholische Lösung des wahrscheinlich entstandenen Äthers vom Chlornatrium getrennt und der Destillation unterworfen. Nach dem Abdestilliren des Alkohols und etwas überschüssigen Chlorhydrins stieg das Thermometer auf 237°, wo nunmehr der erwartete Äther in einer fast quantitativ dem angewandten Chlorhydrin entsprechenden Menge überging.

Seine Identität mit dem aus Äthylenoxyd gewonnenen Äther wurde durch eine an ihm selbst und eine an dem wieder mit Essigsäureanhydrid gewonnenen Acetin vorgenommene Verbrennung bestätigt.

0·1673 *g* des Äthers lieferten 0·426 *g* CO_2 und 0·108 *g* H_2O entsprechend:

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{10}O_2$
C.....	69·44	69·56
H.....	7·17	7·24

0·143 *g* des Acetins lieferten 0·35 *g* CO_2 und 0·084 *g* H_2O, entsprechend:

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_3$
C.....	66·71	66·66
H.....	6·52	6·66

Digitized by Google

Zur Kenntniss des polymeren Äthylenoxydes.

Wie bereits Wurtz[1] feststellte, bildet sich bei mehrmonatlichem Stehen von Äthylenoxyd mit einer Spur festen Ätzkalis oder Chlorzinks ein Polymeres. Dasselbe zeigt nach den Angaben von Wurtz den Schmelzpunkt 56°, ist löslich in Wasser und Alkohol, aber unlöslich in Äther und reducirt Fehling'sche Lösung nicht.

Nach meiner Beobachtung verläuft die Polymerisation innerhalb weniger Stunden, wenn man das Äthylenoxyd mit einem Tropfen Kalilauge zusammenbringt und dann auf 50° bis 60° erhitzt. Auch beim Stehen mit etwas Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht sich die Polymerisation in einigen Tagen. Das so erhaltene Product ist dann freilich etwas schwerer rein zu bekommen, da ihm Spuren von Polyäthylenglycolen anhaften, welche den Schmelzpunkt bedeutend herabsetzen.

Zur Analyse und den nachstehenden Versuchen verwendete ich das durch mehrmonatliches Stehen von Äthylenoxyd mit festem Ätzkali erhaltene Product.

Behufs Reinigung vom Ätzkali wurde es in Alkohol gelöst, die Lösung mit Kohlensäure behandelt, vom Kaliumcarbonat abfiltrirt und schliesslich durch fractionirtes Ausfällen aus der alkoholischen Lösung mit Äther ein Product erhalten, welches scharf bei 56° schmolz und von dessen Reinheit ich mich durch eine Analyse überzeugte.

0·207 *g* Substanz lieferten 0·4135 *g* CO_2 und 0·17 *g* H_2O, entsprechend:

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für C_2H_4O
C.....	54·44	54·54
H.....	9·12	9·09

[1] B. 10, 90; Bl. 29, 530.

Digitized by Google

Die an dem Polymeren versuchte Moleculargewichtsbestimmung, in Eisessig, sowie auch in Benzollösung vorgenommen, führte zu so geringen Siedepunktserhöhungen, respective Gefrierpunktserniedrigungen, dass daraus auf einen Complex von 30 C_2H_4O im Polymeren geschlossen werden müsste. Dabei wurde bei Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel auffallender Weise das Molekül in concentrirten Lösungen kleiner gefunden als in verdünnten. Als z. B. in 12·6 *g* Eisessig 0·597 *g* Polymeres eingeführt wurden, betrug die Siedepunktserhöhung 0·09°, woraus sich das Molekül $(C_2H_4O)_{30}$ berechnet.

Beim Einführen von weiteren 0·652 *g* Substanz wurde statt einer erwarteten weiteren Siedepunktserhöhung von 0·098° eine solche von 0·19° beobachtet, welcher Werth in Verbindung mit dem früher erhaltenen zur Moleculargrösse $(C_2H_4O)_{23}$ führte.

Ganz dieselbe Abnormität trat auch bei der in Eisessiglösung vorgenommenen Gefrierpunktserniedrigungsbestimmung auf. Die in Benzollösung mittelst Gefrier- und Siedepunktserhöhung erhaltenen Werthe sprachen für $(C_2H_4O)_{30}$ und liess sich dabei die bei Eisessig beobachtete Unregelmässigkeit nicht constatiren. Zur Aufklärung der Constitution dieses Körpers wurden folgende Versuche angestellt.

Zuerst wurde behufs Ausmittelung etwa vorhandener Hydroxylgruppen mit Acetylchlorid behandelt. Trotzdem aber längere Zeit mit diesem auf 150° erhitzt wurde, konnte schliesslich das Polymere unverändert zurückerhalten werden.

Eine Behandlung mit Phosphorpentachlorid führte ebenfalls zu keinem Resultate. Unter 120° trat überhaupt keine Reaction ein, ein Erhitzen über diese Temperatur führte zur Verkohlung.

Es wurde nun zur Reduction des Polymeren geschritten. Da lange fortgesetztes Behandeln desselben mit Natriumamalgam in wässeriger Lösung dasselbe unverändert liess, wurde mit rauchender Jodwasserstoffsäure zu reduciren versucht. Diese (vom spec. Gew. 1·97) führte das Polymere bei 250° vollständig in Jodäthyl über. Aus diesem wurde behufs Identificirung eine Jodbestimmung vorgenommen.

Digitized by Google

0·165 *g* Substanz lieferten 0·248 *g* AJ, entsprechend:

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für C_2H_5J
J	81·21	81·41

Die Oxydation des Polymeren mit Permanganat in schwach alkalischer Lösung führte zu Kohlensäure und Oxalsäure. Zwischenproducte konnten dabei keine constatirt werden, obwohl ein Versuch mit möglichst verdünnter und zur vollständigen Oxydation (auf 1 C_2H_4O wurde 1 O berechnet) unzureichender Permanganatlösung durchgeführt wurde. Dabei konnte die Hauptmenge des Polymeren wieder unverändert zurückerhalten werden.

Im polymeren Äthylenoxyd dürften also — hauptsächlich spricht das bei der Reduction mit Jodwasserstoff erhaltene Jodäthyl dafür — die einzelnen C_2H_4-Gruppen durch Sauerstoffbindungen ringförmig aneinandergelagert sein, wie ungefähr folgende Formel zum Ausdruck bringt:

$$O\begin{cases}CH_2.CH_2-O-CH_2.CH_2\\ CH_2.CH_2-O-CH_2.CH_2\end{cases}O$$

Doch ist die Zahl der durch Sauerstoff verketteten Äthylengruppen vorläufig nicht bekannt.

Am Schlusse dieser Abhandlung will ich noch anführen, dass ich auch noch die Einwirkung des Äthylenoxydes auf Jodäthyl, Chloroform, Crotonaldehyd, Benzaldehyd, Malonsäureester, Benzol (bei Gegenwart condensirender Agentien) durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr untersucht, aber dabei immer ein negatives Resultat erhalten habe.

Digitized by Google

In sämmtlichen in vorstehender Abhandlung beschriebenen additionellen Verbindungen ist die Verkettung entweder durch Stickstoff- oder durch Sauerstoff-, niemals aber durch Kohlenstoffbindung erfolgt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath Lieben, drücke ich an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aus für die Unterstützung durch Rath und That, die er mir bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit zutheil werden liess.

Digitized by Google

Studien über Quercetin und seine Derivate

(X. Abhandlung)

von

Dr. **J. Herzig.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Zusammensetzung des sogenannten Tribromquercetins.

Am Schlusse einer Reihe mühsamer und complicirter Versuche bin ich[1] zum Resultat gelangt, dass sämmtliche bisher gut untersuchte Quercetinderivate sich auf die Formel $C_{15}H_{10}O_7$ des Quercetins zurückführen lassen und dass diese Formel ausserdem durch andere Gründe gestützt wird. Eine Ausnahme hievon bildete damals noch die Zusammensetzung des Quercitrins und weiterhin musste nur noch das Tribromquercetin von Liebermann und Hamburger mit der neuen Formel in Einklang gebracht werden. Die Zusammensetzung des Quercitrins wurde seither von Herzig und Smoluchowski[2] sicher festgestellt, so dass die Zersetzungsgleichung folgendermassen formulirt werden kann:

$$\underbrace{C_{21}H_{22}O_{12}}_{\text{Quercitrin}} + H_2O = \underbrace{C_{15}H_{10}O_7}_{\text{Quercetin}} + \underbrace{C_6H_{14}O_6}_{\text{Isodulcit}}$$

und damit dieser Widerspruch aufgeklärt wird.

Das Tribromquercetin betreffend muss ich etwas weiter zurückgreifen, da sich neuerdings in dieser Beziehung einige ungenaue Angaben in die Literatur eingeschlichen haben.

[1] Monatshefte für Chemie, 1891, S. 172.

[2] Monatshefte für Chemie, 1893, S. 53.

Digitized by Google

Dieses Präparat habe ich so wie alle anderen Derivate zur Controlle nach den Angaben von Liebermann und Hamburger dargestellt, habe es nie als reines Tribromquercetin angesprochen, sondern im Gegentheil erklärt, dass ich es als solches nicht betrachten kann und dass es überhaupt auf gar keine Formel recht stimmt. Dieser Umstand in Verbindung mit der quantitativen Zersetzung des Quercitrins war ja gerade die Ursache, dass ich die alte Formel von Liebermann verwerfen musste.

Legt man nun die neue von mir aufgestellte Quercetinformel $C_{15}H_{10}O_7$ der Berechnung zu Grunde, so sieht man sofort, dass die von Liebermann und Hamburger und mir gefundenen Zahlen noch am besten der Zusammensetzung eines Dibromquercetins entsprechen, dass aber die Übereinstimmung der gefundenen und berechneten Werthe namentlich beim Brom keineswegs eine befriedigende genannt zu werden verdient.

	Mittel Liebermann	Mittel Herzig	$C_{15}H_8Br_2O_7$
C	39·45	39·48	39·13
H	1·96	2·30	1·74
Br.....	33·70	33·36	34·78

Meine Hoffnung, durch öfteres Umkrystallisiren dieses Körpers zu Zahlen zu gelangen, welche mit den theoretisch berechneten besser stimmen würden, hat sich als trüglich erwiesen. Der Bromgehalt nimmt im Gegentheil beim Umkrystallisiren immer mehr ab, allerdings in so geringer Weise, dass man es auch übersehen hätte können, wenn man nicht durch verschiedene andere Umstände aufmerksam geworden wäre.

Ich erhielt bei Wiederholung der Versuche nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol einen Bromgehalt von 33·32%, welcher durch weiteres Umkrystallisiren (dreimal) auf 32·5% sank, und schliesslich erhielt ich beim wiederholten Umkrystallisiren nur 31·4%.

In der Lauge von den ausgefallenen Krystallen war immer Bromwasserstoffsäure nachweisbar.

Dasselbe Resultat erhielt ich beim Umkrystallisiren aus Eisessig und Essigäther. Dabei war in gar keinem dieser Fälle

Digitized by Google

die Zersetzung durch eine Änderung im Schmelzpunkte constatirbar, da derselbe constant bei 233—235° lag.

Es liegt hier also unzweifelhaft ein Dibromquercetin vor, welches wegen seiner leichten Zersetzlichkeit keine absolut scharfen Zahlen liefern kann.

Dass die Bromatome aus dem Molekül des sogenannten Tribromquercetins von Liebermann und Hamburger sich leicht eliminiren lassen, habe ich ja schon constatirt, da ich nachgewiesen habe, dass dasselbe das ganze Brom durch Kochen mit verdünnter Lauge als Bromwasserstoff abspaltet.[1] Im Anschluss hieran habe ich gefunden,[2] dass das Tribromphloroglucin ebenso leicht das Brom abgibt und daraus weiterhin den Schluss gezogen, dass das sogenannte Tribromquercetin das Brom im Phloroglucinrest enthält. Die gleichen Schlüsse gelten jetzt selbstverständlich für das Dibromquercetin.

Nun hat es sich aber gezeigt, das die Bromderivate der echten Phloroglucinäther sehr stabil sind,[3] und man konnte daher per analogiam wieder erwarten, dass das Dibromtetraäthylquercetin gar nicht oder wenigstens nur sehr wenig zersetzlich sein und dass man bei diesem Körper bei der Analyse bessere Zahlen erhalten werde. Dies ist in der That der Fall, so dass also dadurch wieder bewiesen ist, dass bei der Einwirkung von Brom auf Quercetin in der That Dibromquercetin entsteht.

Dibromtetraäthylquercetin.

Reines Tetraäthylquercetin wurde in einer Eisessiglösung in der Kälte mit 6 Atomen Brom behandelt. Obwohl ein sehr rasches Verschwinden des Broms zu constatiren ist, hat trotzdem keine Addition stattgefunden, da vom ersten Momente an Bromwasserstoff nachgewiesen werden kann. Am Ende der Operation war ein deutlicher Überschuss von Brom vorhanden. Zur Reinigung wurde der Körper aus Eisessig umkrystallisirt,

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1885, S. 869.

[2] Monatshefte für Chemie, 1885, S. 884.

[3] Siehe nachfolgende Abhandlung von J. Herzig und J. Pollak.

Digitized by Google

wobei er sich in der Kälte in Form feiner gelber Nadeln vom Schmelzpunkte 169—173° ausschied. Dieser Schmelzpunkt ist zwar constant, aber keineswegs scharf.

Die Analyse dieser Verbindung ergab folgendes Resultat:

I. 0·2069 *g* bei 100° getrockneter Substanz ergaben 0·3631 *g* Kohlensäure und 0·092 *g* Wasser.

II. 0·4062 *g* bei 100° getrockneter Substanz ergaben 0·2645 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{24}O_7Br_2$
C	47·86	48·25
H	4·94	4·19
Br	27·70	27·97

Wie zu erwarten war, zeigte sich der Körper ganz widerstandsfähig gegen die Einwirkung von Alkalien. Mit der zehnfachen Menge von Kaliumhydroxyd in alkoholischer Lösung am Wasserbad fünf Stunden erhitzt, konnte nicht eine Spur Bromwasserstoffsäure nachgewiesen werden.

Dieses Bromderivat zeigt noch in anderer Richtung eine sehr interessante Eigenschaft. Bekanntermassen besitzt das Tetraäthylquercetin noch eine Hydroxylgruppe, welche wohl durch Acetylirung, aber nicht durch Alkylirung nachgewiesen werden kann. Obwohl nun diese Hydroxylgruppe auch im Bromderivat vorhanden sein müsste, lässt sich dasselbe nicht einmal mehr acetyliren. Auf gewöhnliche Weise mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelt liefert dasselbe ein Product, welches, aus Eisessig umkrystallisirt, constant bei 172—175° schmilzt und welches bei der Analyse folgende Daten lieferte:

I. 0·2240 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·3958 *g* Kohlensäure und 0·0897 *g* Wasser.

II. 0·3490 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·2255 *g* Bromsilber.

III. 0·4650 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·3028 *g* Bromsilber.

IV. 0·1922 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·3096 *g* Jodsilber.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
C	48·19	—	—	—
H	4·44	—	—	—
Br	—	27·49	27·70	—
C_2H_5O	—	—	—	30·94

	Berechnet für	
	$C_{15}H_4Br_2(OC_2H_5)_4O_3$	$C_{15}H_3Br_2(OC_2H_5)_4(OC_2H_3O)O_2$
C	48·25	48·86
H	4·19	4·23
Br	27·97	26·05
C_2H_5O	31·46	29·31

Hält man alle diese Thatsachen zusammen, so kann man nur den Schluss ziehen, dass hier die ursprüngliche, nicht acetylirte Substanz vorliegt. Damit soll nun aber keineswegs gesagt sein, dass man nicht in Zukunft Mittel und Wege finden wird, auch hier ein Acetylderivat darzustellen. Es ist dies aber für uns ganz gleichgiltig, da es sich dabei nur um einen Vergleich mit dem nicht bromirten Acetylquercetin handelt, und man kann daher schon jetzt die interessante Thatsache constatiren, dass Tetraäthylquercetin und Dibromtetraäthylquercetin in gleicher Weise behandelt sich verschieden verhalten und dass der Eintritt der beiden Bromatome eine weitere Abschwächung der Substituirbarkeit des Hydroxylwasserstoffes durch Radicale zur Folge hat.

Constitution der Quercetinderivate.

Durch meine Versuche über Fisetin[1] habe ich es sehr wahrscheinlich gemacht, dass das Quercetin $C_{15}H_{10}O_7$ ein Hydroxyderivat des Fisetins $C_{15}H_{10}O_6$ ist. Da ich nun weiterhin sicher und bestimmt nachgewiesen habe, dass das Rhamnetin[2] der Monomethyläther des Quercetins ist, so waren sämmtliche von mir studirte Pflanzenfarbstoffe auf das Fisetin

[1] Monatshefte für Chemie, 1891, S. 177.

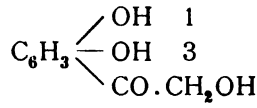
[2] Monatshefte für Chemie, 1888, S. 548 und 1891, S. 172.

Digitized by Google

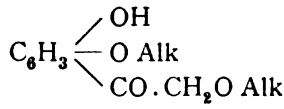
zurückgeführt. Die Aufklärung der Constitution des Fisetins war also der Kern der ganzen Frage geworden. Beim Fisetin[1] konnte ich nun zeigen, dass dasselbe sich in seinen Alkylderivaten im Sinne folgender Gleichung zersetzt:

$$\underbrace{C_{15}H_6O_2(O\,Alkyl)_4}_{\text{Tetraalkylfisetin}} + 2H_2O = \underbrace{C_7H_4O_2(O\,Alk)^2}_{\text{Dialkylfisetol}} + \underbrace{C_8H_6O_2(O\,Alk)_2}_{\text{Dialkylprotocatechusäure}}$$

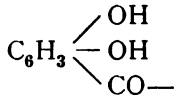
Das Fisetol[2] betreffend wurde von Smoluchowski und Herzig nachgewiesen, dass dasselbe ein Resorcinderivat von folgender Constitution ist:



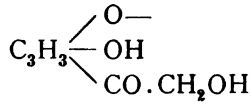
und dass dem bei der Reaction entstehenden Dialkylfisetol die Structur



zukommen muss. Demgemäss musste man aus dem Gang der Zersetzung den Schluss ziehen, dass das Kernhydroxyl des Dialkylfisetols und das Carboxyl der Dialkylprotocatechusäure im Tetraalkylfisetin nicht vorhanden sind und dass sie daher erst bei der Zersetzung mit Kali entstehen. Es waren damit als Bestandtheile des Fisetins folgende zwei Reste sicher nachgewiesen:



Rest der Protocatechusäure



Rest des Fisetols

Um aus diesen beiden Resten das Molekül des Fisetins construiren zu können, bedarf es noch der Abspaltung eines Moleküls H_2O.

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1891, S. 177.

[2] Monatshefte für Chemie, 1893, S. 39.

Digitized by Google

Über die Art dieser Wasserabspaltung habe ich mich damals noch nicht sicher ausgesprochen, und ich will hier den ganzen bezüglichen Passus citiren:[1] »Die meisten der möglichen Formeln verlangen das Entstehen von Kohlenstoffbindungen, deren Aufhebung durch Einwirkung von alkoholischem Kali bei Wasserbadtemperatur uns unwahrscheinlich erscheint. Wir glauben daher unsere Aufmerksamkeit vorerst solchen Möglichkeiten zuwenden zu sollen, wo durch Abspaltung des zweiten Wassermoleküls keine neue Kohlenstoffbindung stattfindet, und erst in zweiter Linie sollen die anderen Eventualitäten berücksichtigt werden«. Mit der Vermeidung der Annahme einer Kohlenstoffbindung hat es nun aber folgendes Bewandtniss.

Bei der Construction einer halbwegs plausiblen Formel der Quercetinderivate mit einer Kohlenstoffbindung, welche bei der Zersetzung mit Kali sich lösen soll, kommt man immer wieder auf Gebilde, welche den Xanthonderivaten sehr ähnlich sind. Auf die thatsächlich vorhandenen Analogien zwischen den Xanthon- und Quercetinderivaten habe ich aber schon vor Jahren hingewiesen und habe auch mit Rücksicht darauf das Studium des Euxanthons[2] und der Euxanthonsäure[3] begonnen. Die Fälle analogen Verhaltens konnte ich nun sogar um einige vermehren, dabei zeigte sich aber ein fundamentaler Gegensatz in dem Verhalten gegen Kali. Euxanthon bleibt selbst im Rohr auf 150° mit der zehnfachen Menge Kaliumhydroxyds erhitzt vollkommen intact, während Quercetin und seine Derivate schon bei gewöhnlicher Temperatur in verdünnter alkalischer Lösung sich vollkommen zersetzen.

Mit Rücksicht auf diesen Umstand bin ich von der direct ausgesprochenen Absicht, in beiden Fällen eine ähnliche Constitution anzunehmen abgekommen, habe aber ausdrücklich hervorgehoben, dass ich »die bisher angeführten gleichen Reactionen keineswegs unterschätzt wissen möchte«. Weiterhin habe ich es als möglich hingestellt, dass »das Euxanthon nur

[1] Monatshefte für Chemie, 1893, S. 52.
[2] Monatshefte für Chemie, 1891, S. 161.
[3] Monatshefte für Chemie, 1892, S. 411.

Digitized by Google

einer sehr geringen Umformung bedarf, um die leichte Zersetzlichkeit zu erlangen«.

Unabhängig davon hat auch Kostanecki,[1] fast gleichzeitig vom Gentisin ausgehend, darauf aufmerksam gemacht, dass einige Reactionen der Xanthonderivate sehr an die der gelben natürlichen Farbstoffe erinnern. Es war dies insbesonders das eigenthümliche Verhalten, bei *n* Hydroxylgruppen nur *n*—1 Alkylgruppen aufzunehmen und dabei in Kaliumhydroxyd unlösliche Verbindungen zu liefern. Diese von mir bei den Quercetinderivaten und dem Euxanthon constatirte Eigenschaft hat Kostanecki[2] auch bei anderen Xanthonderivaten verfolgt und zusammen mit Dreher[3] gezeigt, dass hiebei die in der Orthostellung zum Carbonyl befindliche Hydroxylgruppe nicht alkylirt wird. Für die Aufklärung der Constitution der Quercetinderivate waren diese weiteren Beobachtungen insofern nicht von Belang, als dadurch die von mir hervorgehobene Schwierigkeit wegen des verschiedenen Verlaufes der Reaction mit Kali nicht behoben wurde.

In dieser Richtung ist aber in der letzten Zeit ein bedeutender Fortschritt zu verzeichnen, indem wir durch die schöne Arbeit v. Kostanecki's[4] im Chrysin ein Xanthonderivat kennen gelernt haben, welches in Bezug auf die Zersetzlichkeit mit Kali eine Mittelstellung einnimmt zwischen Euxanthon und Quercetin. Kostanecki hat denn auch die Wichtigkeit dieser Thatsache erkannt und ist auf die Analogie der Quercetin- und Xanthonderivate zurückgekommen, indem er diesmal ganz bestimmt in beiden Fällen eine gleiche Constitution voraussetzt.

Es ist demnach zum Theil der Fall eingetreten, den ich in meiner Studie über das Euxanthon als zur vollkommeneu Analogie unerlässliches Desiderium aufgestellt habe. Ich schrieb damals:[5] »Wenn es gelänge ein Derivat des Euxan-

[1] Monatshefte für Chemie, 1891, S. 211 und 318.
[2] Berl. Ber., XXIV, 1894 und 3980.
[3] Berl. Ber., XXVI, 71.
[4] Berl. Ber., XXVI, 2901.
[5] Monatshefte für Chemie, 1891, S. 171.

Digitized by Google

thons darzustellen oder in der Literatur ausfindig zu machen, welches sich mit Kali geradeso leicht zersetzen liesse wie das Quercetin, so würde man in dieser Substanz sehr wahrscheinlich ein vollkommenes Analogon des Quercetins besitzen.«

Ich bin daher in der angenehmen Lage, den Ansichten Kostanecki's beipflichten zu können, allein es scheint mir, als ob er das Wesentliche der Sache nicht genügend betont hätte. Alle den Xanthon- und Quercetinderivaten bis zu einem gewissen Grade gemeinsamen Eigenschaften würden mich auch heute nicht bewegen, eine gleiche Constitution in beiden Fällen anzunehmen, wenn es sich beispielsweise gezeigt hätte, dass das Chrysin gegen Kali geradeso resistent wäre wie Euxanthon und andere Xanthonderivate. Ich brauche nur daran zu erinnern, dass z. B. die Eigenschaften bei n Hydroxylgruppen, nur $n-1$ Alkylgruppen leicht aufzunehmen, auch dem Fluoresceïn zukommt, ja sogar sich bei Körpern zeigt, die im freien Zustande keine Farbstoffe sind wie das Brasilin[1] und Hämatoxylin.[2] Ich halte es jetzt überhaupt für nicht unwahrscheinlich, dass die Regel von Kostanecki und Dreher nicht nur bei Xanthon- und Fluoranderivaten statt hat.[3]

Für die Annahme einer gleichen Constitution bei den Xanthon- und Quercetinderivaten ist für mich nur der Umstand massgebend, dass ein unzweifelhaftes Xanthonderivat, Chrysin, neben anderen analogen Eigenschaften sich mit concentrirter Kalilauge ganz ähnlich zersetzt, wie ich es beim Äthylfisetin constatiren konnte. Dass sich beim Chrysin der Rest der Essigsäure abspaltet, während beim Fisetin der Glycolsäurerest beim Resorcin bleibt, ist nicht so wichtig, um die Analogien zu stören, zumal, wie schon v. Kostanecki bemerkt, hier unter verschiedenen Verhältnissen gearbeitet wurde.

Bei der Construction einer Fisetinformel, welche direct an die des Chrysins sich anschliessen würde, hat man noch immer zwei Möglichkeiten zu berücksichtigen.

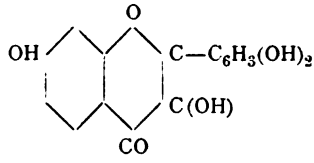
---

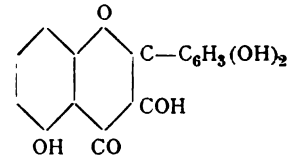
[1] Monatshefte für Chemie, 1893, S. 56.

[2] Monatshefte für Chemie, 1894, S. 139.

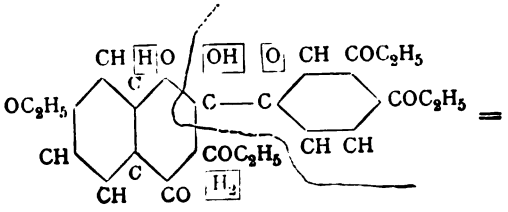
[3] Berl. Ber., XXVII, 2119.

Digitized by Google

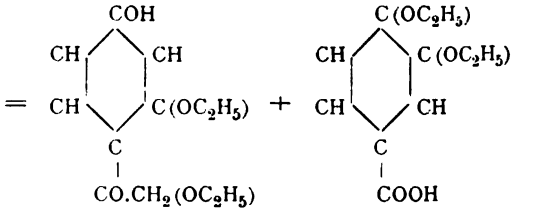
I. 

II. 

Das Moment der Unsicherheit rührt daher, dass nur die Metastellung der Hydroxylgruppen in den Fisetolderivaten sicher bekannt ist und dass ich nur vermuthungsweise die Ansicht ausgesprochen habe, dass die Stellung im Fisetol 1.2.6 (Seitenkette in 1) wäre. Die exacte Bestimmung der Stellung der Seitenkette in den Fisetolderivaten ist auch der directe Weg zur Entscheidung der Frage nach der wahren Formel des Fisetins. Es gibt aber auch einen indirecten Weg, und zwar mit Hilfe der Regel von Kostanecki-Dreher. Schema II enthält Eine Hydroxylgruppe in der Orthostellung zum Carbonyl, und wir hätten daher bei der Alkylirung ein gelbes, noch nicht vollkommenes äthylirtes Derivat zu erwarten, welches trotzdem in Kali unlöslich sein müsste. Diese Substanz ist nun aber nicht beobachtet worden. Ich erhielt vielmehr bei den verschiedenen Darstellungen immer nur das weisse, vollkommen äthylirte Tetraäthylderivat. Das Fisetin ist daher sehr wahrscheinlich nach Schema I constituirt, und die Zersetzung des Tetraäthylfisetins geht daher unter Aufnahme von 2 Mol. H_2O im Sinne folgender Gleichung vor sich:



Tetraäthylfisetin



Diäthylfisetol Diäthylprotocatechusäure

Digitized by Google

Daraus ist unmittelbar zu ersehen, dass die Carboxylgruppe der Diäthylprotocatechusäure und das Kernhydroxyl des Diäthylfisetols ihre Entstehung der Zersetzung mit alkoholischem Kali verdanken. Es ist dies ein Umstand, den ich schon früher[1] erschliessen konnte. Des Weiteren zeigt es sich, dass das Fisetol nicht die Stellung 1.2.6, wie ich vermuthet habe, sondern 1.2.4 (Seitenkette in 1) besitzt. Sollte man diese Stellung in Zukunft sicher nachweisen können, so wird dann umgekehrt das Fisetin als weiterer Beweis für die Richtigkeit der Regel von Kostanecki und Dreher zu gelten haben.

Meine weiteren aus der vermutheten Stellung 1.2.6 gezogenen Schlüsse[2] bleiben übrigens aufrecht, da auch bei 1.2.4 die bei der Zersetzung gebildete Hydroxylgruppe zur Seitenkette in der Orthostellung steht, so dass die aus dem Diäthylfisetol entstehende Monoäthylresorcyl- und Monoäthylresorcylglyoxylsäure ein zum Carboxyl in der Orthostellung befindliches Hydroxyl enthalten.

Was nun den Umstand betrifft, dass ich nie eine der Zersetzung des Chrysins vollkommen analoge Hydrolyse des Quercetins oder Fisetins zu beobachten Gelegenheit hatte, so ist darüber Folgendes zu bemerken. Die Zersetzung des nicht alkylirten Quercetins und Fisetins mittelst Kali habe ich ja studirt und dabei das Auftreten von Protocatechusäure und Phloroglucin, respective Resorcin constatirt. Daneben sollte, wie schon Kostanecki bemerkt, Glycolsäure entstehen. Ich habe diese Reaction schon früher wiederholt beim Quercetin direct mit Rücksicht auf den Nachweis der Glycolsäure verfolgt, ohne dass mir derselbe gelungen wäre. Ein in der letzten Zeit erneuerter Versuch mit etwas mehr Substanz ergab ein gleiches negatives Resultat. Wenn nun auch die Möglichkeit der Anwesenheit der Glycolsäure offen bleiben muss, so glaube ich doch, dass die Bildung derselben nicht absolut nothwendig ist, weil die Verhältnisse bei den Quercetinderivaten wesentlich anders liegen. Beim Chrysin haben wir es allem Anscheine nach mit einer glatten Zersetzung unter Wasseraufnahme zu

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1891, S. 177.

[2] Berl. Berl., XXVII, 2119.

Digitized by Google

thun, während beim Quercetin eine combinirte Reaction statt hat. Quercetin wird nämlich nicht nur zersetzt, sondern auch, und zwar wahrscheinlich früher, oxydirt. Dass Quercetin in alkalischer Lösung sehr gierig Sauerstoff absorbirt, habe ich ja schon vor langer Zeit[1] constatirt. Es ist daher nicht unmöglich, dass der Glycolsäurerest noch vor der Hydrolyse oxydirt wird, so dass dann nur die Zersetzung in Protocatechusäure und Phloroglucin, respective Resorcin möglich ist. In der That ist die Natur des Säure- und Phenolrestes für den Verlauf mancher Reaction sehr massgebend, und zwar sogar innerhalb der engeren Quercetingruppe selbst, wie folgende Beobachtungen erweisen mögen.

Oxydation des Äthylfisetins und Äthylquercetins.

Äthylfisetin wurde in Eisessig gelöst, mit Wasser so lange verdünnt, als keine Ausscheidung stattfand und dann mit der gleichen Menge Kaliumpermanganat oxydirt. Nach vollendeter Oxydation wurde mit schwefeliger Säure der Manganniederschlag gelöst und die Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt, welcher die gesammte vorhandene organische Substanz aufnimmt. Die in Äther gelöste Substanz konnte in drei Körper getrennt werden.

A. Eine in Kali unlösliche Verbindung, welche aus Alkohol umkrystallisirt den constanten Schmelzpunkt 104—105° besass und sich als unangegriffenes Äthylfisetin erwies.

Die in Kali löslichen Verbindungen konnten, mit Äther vorher extrahirt, durch Umkrystallisiren aus Wasser in zwei Körper *B* und *C* getrennt werden.

B. Sehr schwer löslich in Wasser. Constanter Schmelzpunkt 168—169°. Erwies sich als Diäthylprotocatechusäure.

C. Leicht löslich in Wasser. Constanter Schmelzpunkt 65 bis 66°. Ist daher die auch bei der Oxydation des Äthylfisetols entstehende Monoäthylresorcylglyoxylsäure von der Stellung 1.2.4 ($CO.COOH : OH : OC_2H_5$).

Berücksichtigt man, dass Äthylfisetin mit Kali Äthylfisetol und Diäthylprotocatechusäure liefert, so sieht man, dass die

[1] Monatshefte für Chemie, 1885, S. 873.

Digitized by Google

Oxydation beim Äthylfisetin ganz normal verläuft und dass ich bei der Oxydation des Äthylquercetins als Reactionsproducte Diäthylprotocatechusäure und ein der Monoäthylresorcylglyoxylsäure entsprechendes Derivat des Phloroglucins hätte erwarten müssen. Ein derartiger Gang der Reaction wäre für den vollkommen sicheren definitiven Nachweis des Verhältnisses von Fisetin und Quercetin von grosser Wichtigkeit.

Leider wird aber dabei der Phloroglucinrest ganz oxydirt, und ich konnte nur Diäthylprotocatechusäure und unoxydirtes Äthylquercetin nachweisen. Der Versuch wurde wiederholt, und ich konnte mich jedesmal überzeugen, dass der ätherische Extract keine Spanreaction mit Salzsäure liefert und dass die Lauge von der Diäthylprotocatechusäure keine organische Substanz enthielt.

Oxydationen des Quercetins, bei welchen der Phloroglucinrest ganz oxydirt wird, habe ich übrigens schon beschrieben.[1]

Wenn nun diese Reaction bei so ähnlich constituirten Körpern wie Quercetin und Fisetin so verschieden verläuft, so wäre, selbst wenn mir der Nachweis der Glycolsäure auch in der Zukunft nicht gelingen sollte, es nicht zu verwundern, dass die Zersetzung des Chrysins und Quercetins nicht in gleichem Sinne vor sich geht, zumal hier in dem einen Falle eine glatte Zersetzung, im anderen Falle eine Zersetzung und Oxydation stattfindet.

Ich muss noch eines Versuches erwähnen, der, wenn er auch nicht das gewünschte Resultat geliefert, doch in so mancher Beziehung aufklärend wirken konnte. Es handelt sich um die

Zersetzung des Rhamnetins.

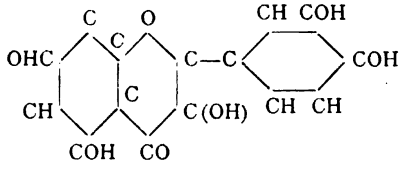
Das Rhamnetin ist schon vor einiger Zeit als Methyläther des Quercetins erkannt von der Formel $C_{15}H_9O_6(OCH_3)$.[2] Ohne mich weiter auf die Gesichtspunkte einzulassen, von welchen ausgehend ich die Zersetzung des Rhamnetins mittelst Kalilauge studirt habe, will ich nur bemerken, dass die Zersetzung leider genau so vor sich geht wie bei den anderen Alkylquercetinen. Man erhält Protocatechusäure und ein amorphes

[1] Monatshefte für Chemie, 1885, S. 874.

[2] Monatshefte für Chemie, 1888, S. 548 und 1891, S. 172.

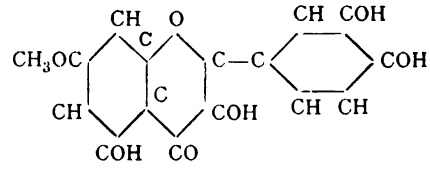
Digitized by Google

Phloroglucinderivat, welches bisher in gar keiner Weise zum Krystallisiren gebracht werden konnte, und zwar weder als solches, noch in Form seiner Derivate. Wenn nun auch diese Reaction zur weiteren Aufklärung der Constitution des Quercetins nichts beitragen kann, so ist es doch möglich, daraus ganz bestimmte Schlüsse in Bezug auf den Ort des Methoxyls im Rhamnetin zu ziehen. Da nämlich der Theil, welcher Protocatechusäure liefert, nicht methylirt ist und ausserdem im Phloroglucinrest wegen der Kostanecki-Dreher'schen Regel die Orthostellung zum Carbonyl frei bleiben muss, so sind jetzt nur mehr zwei Formeln möglich. Gibt man dem Quercetin die Formel

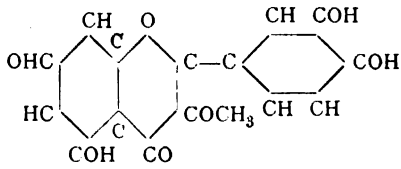


so kann dann Rhamnetin nur entweder nach Schema I oder II constituirt sein.

I.



II.



So wäre denn die Frage nach der Constitution des Quercetins und seiner Derivate bis zu einem gewissen Grade beantwortet, obwohl ich mir noch immer einzelner Lücken in unserer Beweisführung sehr wohl bewusst bin. Namentlich wäre es sehr wünschenswerth, das von mir sehr wahrscheinlich gemachte Verhältniss des Fisetins zum Quercetin noch

Digitized by Google

besser experimentell festzustellen. Davon abgesehen, könnte man diese Arbeit in zweifacher Richtung weiter fortsetzen. Es könnte noch fürs Erste eine ganze Reihe gelber Pflanzenstoffe mit Bezug auf ihr Verhältniss zum Quercetin untersucht werden.

Sind doch einige Glucoside derart nahe mit der Quercetingruppe verbunden, dass manche Autoren direct behauptet haben, dass diese Körper Quercetin liefern. Leider sind die Substanzen schwer zugänglich, und ich muss daher auf dieses Studium in seiner ganzen Ausdehnung mit Rücksicht auf meine beschränkte Zeit verzichten. Ich möchte mir nur bei dieser Gelegenheit das Studium des Galloflavins reserviren, da mir über diese Substanz schon jetzt einige nicht uninteressante Thatsachen zur Verfügung stehen.

Es wäre aber auch sehr verlockend, jetzt, mit der richtigen Erkenntniss des Quercetins ausgerüstet, das Studium derjenigen Verbindungen in Angriff zu nehmen, welche Hlasiwetz in der Kalischmelze aus Quercetin erhalten hat.

Ich muss allerdings bekennen, dass ich bisher in der Kalischmelze weder Quercetin- noch Quercimerinsäure erhalten konnte. Bei der grössten Vorsicht konnte ich nur die Endproducte der Reaction constatiren, nämlich Protocatechusäure und Phloroglucin. Doch fühle ich mich durch meinen Misserfolg keineswegs berechtigt, die Existenz dieser Körper zu bezweifeln.

Ich möchte noch die Aufmerksamkeit auf einen Körper lenken, dessen Studium jetzt mit Aussicht auf Erfolg wieder aufgenommen werden kann. Ich meine das Morin, welchem Benedikt und Hazura[1] aus gewichtigen Gründen die Formel $C_{13}H_8O_6$ zuertheilt haben, wobei sie aber auch die Möglichkeit der Formel $C_{13}H_{10}O_6$ zugeben. Bei ihren weiteren Studien fanden dieselben Autoren,[2] dass die Bromderivate des Morins auf die Richtigkeit der alten, von Löwe aufgestellten Formel $C_{15}H_{10}O_7$ hinweisen. Diese Formel wird umso wahrscheinlicher, wenn

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1884, S. 165.

[2] Monatshefte für Chemie, 1884, S. 667.

Digitized by Google

man bedenkt, dass die Gründe, welche seinerzeit Benedikt und Hazura bewogen haben, dem Ausdruck $C_{13}H_8O_6$ oder $C_{13}H_{10}O_6$ vor $C_{15}H_{10}O_7$ den Vorzug zu geben, jetzt nicht mehr massgebend sein können. Wir kennen jetzt eine Reihe von Körpern mit C_{15}, welche bei der Zersetzung nur Protocatechusäure und Phloroglucin, respective Resorcin liefern, und es kann daher nicht befremden, wenn bei der Zersetzung des Morins nur Phloroglucin und β-Resorcylsäure constatirt werden konnten.

Ich gedenke die Richtigkeit dieser Formel noch durch das genaue Studium der Alkyl- und eventuell Alkylacetylderivate zu erweisen. Dabei werden sich wahrscheinlich noch andere Berührungspunkte zwischen Quercetin und Morin ergeben.

Sind wir einmal im Besitze einer absolut sicheren Morinformel $C_{15}H_{10}O_7$, dann können wir, wenn auch sonst ein analoges Verhalten constatirt wird, über die Constitution desselben nicht im Zweifel sein. Wir hätten dann im Morin eine dem Quercetin isomere Verbindung, welche, wie Benedikt und Hazura nachgewiesen haben, bei der Zersetzung Phloroglucin und β-Resorcylsäure liefert, während Quercetin sich in Phloroglucin und Protocatechusäure spalten lässt.

Aber auch, wenn sich, was ich für unwahrscheinlich halte, die Richtigkeit der Formel $C_{13}H_{10}O_6$ für das Morin ergeben sollte, ist es möglich, dass mit der Feststellung der Formel auch zugleich die Constution gegeben wäre. Das Morin könnte dann in demselben Verhältniss zum Maclurin stehen wie bei der Formel $C_{15}H_{10}O_7$ zum Quercetin.

Zum Schlusse möchte ich noch einen Punkt berühren, den ich schon lange hätte absolviren müssen. Das Quercetin ist ein Derivat des Phloroglucins, und es wäre daher sehr merkwürdig, dass der Phloroglucinrest im Quercetin ganz die Eigenschaft verloren haben sollte, durch Bindungswechsel in die secundäre Form überzugehen. Diesen Schluss könnte man in der That aus der Beobachtung ziehen, dass ich mit Kali und Jodalkyl echte Äther bekommen habe, welche mit Jodwasser-

Digitized by Google

stoff alle Alkylgruppen wieder abspalten. Ich muss daher bemerken, dass neben den krystallisirten echten Äthern immer auch syrupöse Körper entstehen, und es ist daher möglich, dass wir in diesem Syrup die Pseudoäther des Quercetins zu suchen haben. Ein Unterschied wäre aber immerhin doch vorhanden, da ja Phloroglucin nur Pseudoäther liefert, während beim Quercetin das Hauptproduct der Reaction die echten mit Jodwasserstoff verseifbaren Äther sind.

Digitized by Google

Über die Einwirkung von Alkalien auf bromirte Phloroglucinderivate

von

J. Herzig und **J. Pollak.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Schon vor längerer Zeit hat der Eine von uns nachgewiesen,[1] dass Tribromphloroglucin mit verdünnten Alkalien schon bei Wasserbadtemperatur sich unter Abgabe des gesammten Broms zersetzt und hat sich das Studium dieser Reaction vorbehalten. Diese in Aussicht gestellte Arbeit konnte erst in der letzten Zeit in Angriff genommen werden, und auch heute können wir nur über Resultate berichten, die damit in losem Zusammenhange stehen. Es handelt sich nämlich um Versuche, die mit den Bromderivaten der echten Äther des Phloroglucins angestellt wurden und welche nachweisen sollten, dass die oben erwähnte Reaction nur zwischen Alkalien und solchen Phloroglucinderivaten statthabe, welche ganz oder theilweise in die secundäre Form übergehen können. In der That hat sich, wie vorausgesehen, gezeigt, dass sowohl Tribromdiäthyl-, als Tribromtriäthylphloroglucin gegen Alkalien vollkommen resistent sind und dass man daher mit grosser Wahrscheinlichkeit behaupten kann, dass der Zersetzung des Tribromphloroglucins die Umwandlung in Tribromtriketohexamethylen vorausgehen muss.

Wir wollen nun zur Beschreibung der von uns dargestellten Verbindungen und ihrer Reactionen übergehen.

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1885, S. 884.

Digitized by Google

Die Darstellung der echten Phloroglucinäther betreffend, haben wir den Angaben von Will und Albrecht[1] bis auf einen Punkt nichts hinzuzufügen. Die genannten Autoren geben nämlich die Ausbeute an Diäthylphloroglucin nicht an, während wir gefunden haben, dass im Maximum nur die Hälfte des vorhandenen Phloroglucins in das Diäthylderivat umgewandelt wurde. Die andere Hälfte findet sich in der Lauge nicht als Phloroglucin, sondern als Diphloroglucin oder sogenanntes Phloroglucid[2] vor. Diese Thatsache hat uns eine sehr einfache und quantitative Darstellungsweise des Phloroglucids an die Hand gegeben, welcher Umstand für das Studium dieses interessanten Körpers sehr wichtig ist. Wir werden übrigens auf diese Verhältnisse noch zu sprechen kommen.

Tribromdiäthylphloroglucin.

Reines Diäthylphloroglucin wurde mit 8 Atomen Brom in essigsaurer Lösung in der Kälte behandelt. Die Bromirung geht sehr glatt vor sich, und ist am Ende ein deutlicher Überschuss von Brom zu constatiren. Die Substanz wurde aus der Lösung in Eisessig mit Wasser gefällt und dann aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt. Aus diesem Lösungsmittel krystallisirt der Körper in Form schöner weisser Nadeln aus, welche den constanten Schmelzpunkt 62—64° besitzen.

Die Analysen dieses Körpers ergaben folgendes Resultat:

I. 0·2880 *g* vacuumtrockener Substanz ergaben 0·3039 *g* Kohlensäure und 0·0685 *g* Wasser.

II. 0·4006 *g* vacuumtrockener Substanz ergaben 0·5400 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_6Br_3(OH)(OC_2H_5)_2$
C	28·77	—	28·68
H	2·64	—	2·62
Br	—	57·36	57·20

[1] Berl. Ber., XVII, 2098.

[2] Letztere Bezeichnung finden wir mit Rücksicht auf das Diresorcin und andere Diphenylderivate bezeichnender. In der Folge werden wir daher nur den Namen Phloroglucid anwenden.

Digitized by Google

Die Substanz wurde mit concentrirter Natronlauge sechs Stunden gekocht und dann mit Kohlensäure ausgefällt. Die ausgeschiedene Substanz erwies sich als ganz reines Tribromdiäthylphloroglucin vom Schmelzpunkt 63—65°. In Lösung gegangen war nur eine minimale Spur, und ebenso war die Reaction auf Bromwasserstoff fast nicht zu bemerken.

Tribromtriäthylphloroglucin.

Wurde genau so dargestellt wie das entsprechende Derivat des Diäthylphloroglucins. Die Substanz ist ziemlich schwer löslich in Eisessig und wurde daher aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt. Sie fällt aus diesem Lösungsmittel in Form schöner weisser Nadeln aus, welche den constanten Schmelzpunkt 102—104° besitzen. Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

I. 0·2579 *g* vacuumtrocken gaben 0·3067 *g* Kohlensäure und 0·0702 *g* Wasser.

II. 0·2631 *g* vacuumtrocken gaben 0·3080 *g* Kohlensäure und 0·0761 *g* Wasser.

III. 0·5313 *g* vacuumtrocken gaben 0·6645 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6Br_3(OC_2H_5)_3$
	I.	II.	III.	
C	32·43	31·92	—	32·25
H	3·02	3·21	—	3·36
Br	—	—	53·20	53·61

Genau so wie beim Tribromdiäthylphloroglucin hat sich auch hier gezeigt, dass die Substanz gegen Kali absolut widerstandsfähig ist. Mit der zehnfachen Menge alkoholischen Kalis am Wasserbad fünf Stunden erhitzt, war fast keine Bromreaction zu constatiren, und die ausgeschiedene Substanz zeigte wie früher den Schmelzpunkt 102—104°.

Eine theoretisch sehr interessante Umwandlung erleidet das Tribromtriäthylphloroglucin bei der Einwirkung von alkoholischem Kali im Rohr bei 140°, aber ohne dass sich Bromwasserstoff abspaltet. Ein Theil des Rohrinhaltes ist nämlich dann in Kali löslich, und aus dieser Lösung lässt sich mit

Digitized by Google

Kohlensäure ein Körper ausfällen, der ganz die Eigenschaften des Tribromdiäthylphlorogiucins besitzt, bei 63—65° schmilzt und bei der Analyse folgende Zahlen geliefert hat:

0·2432 *g* vacuumtrocken gaben 0·2543 *g* Kohlensäure und 0·0576 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6Br_3(OH)(OC_2H_5)_2$
C	28·51	28·68
H	2·63	2·62

Es hat also hier eine Verseifung eines Äthoxyls stattgefunden, und es ist immerhin sehr bemerkenswerth, dass gerade das Hydroxyl, welches sich bei der Esterification entschieden wie ein Phenolhydroxyl verhält, indem es sich nur mit Kali und Jodalkyl und nicht mit Alkohol und Säure ätherificiren lässt, in Bezug auf die Verseifung wieder wie ein Säurehydroxyl reagirt.

Wie man sieht, verhalten sich die bromirten echten Äther des Phloroglucins ganz anders als das Phloroglucin selbst, und es erscheint daher der Schluss nicht sehr gewagt, dass diese Reaction überhaupt nur dem secundären Phloroglucin zukommt. Wir wollen nun zum Schlusse noch einige Worte über das Phloroglucid sagen.

Phloroglucid.

Wie bereits erwähnt, ist uns bei der Darstellung des Diäthylphloroglucins die geringe Ausbeute aufgefallen, und wir glaubten, dass noch sehr viel unangegriffenes Phloroglucin in der Lauge enthalten sein müsse. Die in der Lauge vorhandene Substanz erwies sich aber als ein Körper, der bis jetzt immer nur bei solchen Gelegenheiten auftrat, wo ihn die betreffenden Forscher gar nicht erwartet haben. Es ist dies das Phloroglucid, wie folgende Analysen zeigen:

0·4948 *g* lufttrockener Substanz verloren bei 100° 0·0653 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_5+2H_2O$
H_2O	13·19	13·34

Digitized by Google

0·2066 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4638 *g* Kohlensäure und 0·0834 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_5$
C	61·22	61·53
H	4·48	4·27

Wir haben weiterhin gefunden, dass Phloroglucin beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbad fast quantitativ in Phloroglucid übergeht.

Einer gütigen privaten Mittheilung verdanken wir die Thatsache, dass auch Prof. Benedikt bei derselben Reaction Phloroglucid erhalten hat.

Durch diese bequeme Methode ist das Studium dieses nicht uninteressanten Körpers bedeutend erleichtert worden, und wir wollen uns in der Folge damit befassen. Diese Untersuchung dürfte sich ziemlich schwierig gestalten, und wir hoffen daher, dass uns dieses Arbeitsgebiet für einige Zeit überlassen werde.

Digitized by Google

Über das Wesen des Färbeprocesses

von

G. v. Georgievics.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staats-Gewerbeschule in Bielitz.

In früheren Abhandlungen[1] ist gezeigt worden, dass die bisher zu Gunsten einer chemischen Auffassung des Färbeprocesses angeführten Gründe hinfällig sind und dass auch die von O. Witt citirten und discutirten Thatsachen keineswegs dazu berechtigen, die substantiven Färbungen als »feste Lösungen« aufzufassen.

In der letzten Abhandlung über diesen Gegenstand habe ich aber die Frage, ob nicht doch vielleicht eine Analogie zwischen Färbungen und Lösungen bestehe, offen gelassen und zugleich die Untersuchung einer »reversiblen« Färbung angekündigt, da offenbar zuerst solche einfache Fälle, welche noch am ehesten Lösungserscheinungen sein könnten, untersucht werden müssen.

Von allen Färbungen auf Wolle und Baumwolle ist keine einzige vollkommen reversibel, d. h. es lässt sich keine derselben mit Wasser vollkommen abkochen. Und auch unter den Seidenfärbungen war es nicht leicht, eine solche zu finden. Als vollkommen reversible Färbungen können die Indigcarminfärbungen der Seide[2] gelten und wurde daher dieser Fall einer näheren Untersuchung unterzogen.

---

[1] Georgievics, Mittheilungen des Technologischen Gewerbemuseums in Wien, Neue Folge, IV. Jahrg. (1894), S. 205—220 und S. 349—361.

[2] Beim Abkochen ganz dunkler Färbungen bleibt nur eine minimale, nicht bestimmbare, grünliche Färbung auf der Seide zurück; lichte Färbungen können vollkommen abgekocht werden.

Digitized by Google

Es handelte sich also um das Studium der Vertheilung des genannten Farbstoffes, respective der Farbstoffsäure zwischen Seide und Farbbad, unter den verschiedensten Mengenverhältnissen. Gewählt wurde die Kochtemperatur, weil bei dieser am schnellsten Gleichgewicht eintritt.

Als Material diente feinster Indigcarmin[1] des Handels und ein ausserordentlich feines, vollkommen reines Seidengewebe.[2] Durch mehrere Vorversuche wurde constatirt, dass gleiche Gewichtsmengen desselben, unter sonst gleichen Umständen gefärbt, auch wirklich die gleiche Quantität Farbstoff aufnehmen. Zugleich wurde hiebei auch gefunden, dass nach circa einstündigem Färben bei Anwendung verschiedener Concentrationen Gleichgewicht eingetreten war.

Weiters musste ermittelt werden, mit welcher Genauigkeit die Menge des Farbstoffes mit Hilfe des Wolff'schen Colorimeters bestimmt werden kann.

Diese Methode ist für Lösungen, welche mehr als $0 \cdot 03\,g$ Indigodisulfosäure in $100\,cm^3$ enthalten, nicht mehr gut anwendbar; hingegen liefert sie bei sehr stark verdünnten Lösungen ausgezeichnete Resultate, z. B.: Eine Lösung, die $0 \cdot 001\,g$ Indigodisulfosäure in $100\,cm^3$ enthielt, ergab bei der colorimetrischen Bestimmung einen Gehalt von $0 \cdot 00099\,g$ Farbstoff, wobei unter den Vorsichtsmassregeln gearbeitet wurde, welche ich in einer früheren Abhandlung[3] angegeben habe.

Die Wahl einer reversiblen, d. h. mit Wasser abkochbaren Färbung gestattete sowohl die von der Seide aufgenommene, wie auch die nach dem Versuch im Farbbad restirende Farbstoffmenge direct zu bestimmen. Der colorimetrische Vergleich aliquoter Theile des Farbbades und der Farblösung, welche durch Abkochen der gefärbten Seide mit Wasser erhalten worden war, bot ausserdem eine willkommene und sehr scharfe Controle der Richtigkeit der Zahlen, welche die directen Bestimmungen ergeben hatten, z. B:

---

[1] Sein Farbstoffgehalt wurde durch Titriren mit Kaliumpermanganat bestimmt.

[2] Lose Seide erwies sich nicht so geeignet für diesen Zweck.

[3] Mittheilungen des Technologischen Gewerbemuseums in Wien, Neue Folge, IV. Jahrg. (1894), S. 165.

Digitized by Google

Direct gefundene Farbstoffmengen:

Im Farbbad	In der Abkochung
0·023 *g*	0·0277 *g*;

aus der letzteren Zahl und dem Verhältniss der Farbstärke der zwei Lösungen ergab sich die Menge des Farbstoffes im Farbbad zu 0·0235 *g*.

Die colorimetrische Methode ist daher für den vorliegenden Zweck ganz ausgezeichnet geeignet und durch keine andere ersetzbar. Die indirecte Bestimmung des aufgenommenen Farbstoffes ist in diesem Fall nicht zulässig, weil nach dem Versuch die Gesammtmenge des angewandten Farbstoffes immer kleiner ist, als vor demselben. Indigcarminlösungen verringern nämlich ihren Farbstoffgehalt schon in wenigen Stunden:

So zeigte z. B. eine Lösung von 0·00458 *g* Indigodisulfosäur in 400 cm^3 Wasser nach 48^h (Zimmertemperatur) nur mehr einen Farbstoffgehalt von 0·00375 *g*; nach weiteren 24^h war derselbe auf 0·003 *g* gesunken.

Sogar im Dunkeln aufbewahrte Lösungen verändern verhältnissmässig rasch ihren Gehalt; am stärksten verändern sich aber verdünnte Indigcarminlösungen, welche höheren Temperaturen ausgesetzt werden, wie dies ja beim Färben geschieht.

Die weiter unten als »Theilungscoëfficient« $\frac{C_s}{C_w}$ angeführten Zahlen sind daher aus drei verschiedenen Bestimmungen berechnet worden. Um eine völlige Garantie für die Richtigkeit der Resultate zu haben, wurde überdies jeder Färbeversuch mindestens zweimal, meist drei bis viermal angestellt. Hiebei wurden nur gut untereinander stimmende Versuche gelten gelassen. Wie weit die Übereinstimmung der bei zwei Versuchen (unter ganz gleichen Umständen angestellt) erhaltenen Zahlen erreicht werden konnte, möge aus folgendem Beispiel ersehen werden:

	Im Farbbad geblieben	Aufgenommen
a)	0·0293 *g* Farbstoff	0·0197 *g* Farbstoff
b)	0·0300 »	0·0200 »

Digitized by Google

In manchen Fällen[1] waren sowohl Farbbad, wie die Abkochung des von der Seide aufgenommenen Farbstoffs grünlich gefärbt und konnten nicht ohneweiters mit der als Type dienenden Indigcarminlösung verglichen werden; die letztere musste dann durch Zugabe einer sehr geringen Menge von Naphtolgelb *S* auf denselben Farbenton eingestellt werden.

Das Färben geschah in einem Glaskolben am Rückflusskühler, 1^h bei 100° C. unter Zusatz von Schwefelsäure. Nach vollendetem Versuch wurde die Seide sofort (quantitativ) aus dem Bade herausgenommen und ausgespült, eine Concentration des Farbbades durch Verdampfen von Wasser durch sofortiges Abkühlen verhindert.

Die colorimetrischen Bestimmungen wurden sofort vorgenommen, weil sich, wie schon oben gesagt wurde, der Farbstoffgehalt der Lösungen sehr bald verringert.

Der erwähnte Zusatz von Schwefelsäure zum Farbbad machte zwar das Studium dieses Färbevorganges complicirter, allein ohne Säure geht das Färben mit Indigcarmin nur unvollkommen von statten und fängt überhaupt erst bei einer gewissen Concentration des Farbbades an.

Die Menge der zugesetzten Schwefelsäure wurde absichtlich etwas gross gewählt, weil sonst beim Spülen der Seide nach dem Versuch nicht nur die anhaftende Farbflotte, sondern auch ein — allerdings geringer — Theil des aufgenommenen Farbstoffes weggewaschen würde.

Da bei dem in Rede stehenden Färbeprocess vier Factoren, nämlich: Seide (*a*), Farbstoff (*b*), Schwefelsäure (*c*) und Farbflotte *(d)*[2] ins Spiel kommen, so mussten, um alle Variationen zu erschöpfen, die folgenden sieben Versuchsreihen gemacht werden:

1. *a* variirt; *b*, *c* und *d* constant.
2. *b* » *a*, *c* » *d* »
3. *c* » *a*, *b* » *d* »
4. *d* » *a*, *b* » *c* »

[1] Dieselben sind in der Tabelle mit einem Sternchen bezeichnet.

[2] Unter diesem Ausdrucke ist die Gesammtmenge der angewandten Flüssigkeit, d. i. Wasser, Schwefelsäure und das Wasser der Farblösung zu verstehen.

Digitized by Google

5. a/b und c/d constant.
6. a/c » b/d »
7. a/d » b/c »

In der nachstehenden Tabelle ist C_s die Farbstoffmenge in 100 g Seide; C_w die Menge des Farbstoffes in 100 cm^3 der Farbflotte nach dem Versuche. $\frac{C_s}{C_w}$ ist daher der Theilungscoëfficient.

Nummer des Versuches	Seide g	Farbstoff g	Schwefelsäure g	Flotte cm^3	C_w g	C_s g	$\frac{C_s}{C_w}$	$\sqrt{\frac{C_w}{C_s}}$
I. Versuchsreihe								
1	1	0·0515	0·5	400	0·00771	1·463	190	0·06
2	2	»	»	»	0·0055	1·39	252	0·053
3	3	»	»	»	0·00357	1·132	317	0·053
4	4	»	»	»	0·00266	0·961	360	0 054
II. Versuchsreihe								
5	1	0·0129	0·5	400	0·00132	0·61	468	0·059
6	1	0·0515	»	»	0·00771	1·463	190	0·06
7	1	0·129	»	»	0·025	1·8	65	0·08
8	1	0·322	»	»	0·07	2·3	31	0·11
III. Versuchsreihe								
9*	1	0·0129	0·01	200	0·00228	0·738	324	0·065
10	1	»	0·25	»	0·00198	0·864	437	0·051
11	1	»	0·5	»	0 00218	0·775	356	0·06
12	1	»	0·8	»	0·002622	0·698	267	0·073
IV. Versuchsreihe								
13	1	0·0515	0·5	200	0·0148	1·99	134	0·061
14	1	»	»	400	0·00771	1·463	190	0·06
15	1	»	»	800	0·00437	1·35	309	0·049

Digitized by Google

Nummer des Versuches	Seide g	Farbstoff g	Schwefelsäure g	Flotte cm^3	C_w g	C_s g	$\frac{C_s}{C_w}$	$\frac{\sqrt{C_w}}{C_s}$
V. Versuchsreihe								
16	1	0·0129	0·125	100	0·00297	0·895	301	0·06
17	1	»	0·25	200	0·00198	0·864	437	0·051
18	1	»	0·37	300	0·0015	0·697	464	0·056
19	1	»	0·5	400	0·00132	0·61	463	0·059
20	1	»	0·65	500	0·001324	0·65	490	0·056
21	1	»	1·0	800	0·000855	0·51	596	0·057
VI. Versuchsreihe								
22	½	0·0515	0·25	400	0·01088	1·73	160	0·06
23	1	0·0515	0·5	400	0·00771	1·463	190	0·06
24	2	0·0515	1·0	400	0·0058	1·41	243	0·053
VII. Versuchsreihe								
25	1	0·0515	0·5	200	0·0148	1·99	134	0·061
26	2	0·0515	0·5	400	0·0055	1·39	252	0·053

Aus dieser Zusammenstellung ist zunächst ersichtlich, dass die Menge des aufgenommenen Farbstoffs von der Menge der dem Farbbade zugesetzten Schwefelsäure abhängig ist. Gewöhnlich wird angenommen, dass der Schwefelsäure bei diesem und allen ähnlichen Färbeprocessen nur die Aufgabe zufällt, aus dem zum Färben angewandten Alkalisalz des Farbstoffes die Farbsäure frei zu machen. Betrachtet man aber die Resultate der III. Versuchsreihe, so sieht man, dass die Schwefelsäure wohl auch noch eine andere Wirkung haben muss.

Digitized by Google

Für die dort angewandte Farbstoffmenge würden 0·003 *g* Schwefelsäure genügen, um die Indigodisulfosäure in Freiheit zu setzen.

Bei dem ersten Versuch der genannten Reihe ist circa die dreifache Menge von Schwefelsäure, also ein verhältnissmässig bedeutender Überschuss verwendet worden. Und trotzdem wird bei noch viel grösserer Menge von Schwefelsäure im Farbbad noch mehr Farbstoff aufgenommen, wie ein Vergleich der Versuche 9 und 10 zeigt.

Es beruht dies darauf, dass die Farbstoffsäure in schwefelsäurehältigem Wasser viel weniger löslich, als in reinem Wasser ist. Die Schwefelsäure wirkt hier gerade so, wie das Kochsalz beim Färben der Baumwolle mit Congoroth und ähnlichen Farbstoffen.

Von der Richtigkeit des Gesagten kann man sich leicht überzeugen, wenn man eine mit Indigcarmin gefärbte Seide einmal mit reinem Wasser, dann mit solchem behandelt, welches verschiedene Mengen von Schwefelsäure enthält: Je mehr das Wasser Schwefelsäure enthält, desto weniger Farbstoff wird von der Seide abgezogen.

Wie die Versuche 11 und 12 zeigen, nimmt aber die aufgenommene Menge von Farbstoff bei vermehrter Quantität der zugesetzten Schwefelsäure wieder ab, was nach dem oben Gesagten eigentlich nicht zu erwarten wäre. Dieser Widerspruch ist aber nur ein scheinbarer. Specielle Versuche haben nämlich ergeben, dass bei einer gewissen Concentration der Schwefelsäure im Farbbade ein kleiner Theil derselben von der Seide aufgenommen wird. Je grösser nun die Menge der aufgenommenen Schwefelsäure ist, desto mehr verhindert sie offenbar die Aufnahme der Farbsäure von der Seide.

Die Thatsache, dass eine bis zu einem gewissen Grade gehende Vermehrung der Schwefelsäure im Farbbad eine bedeutendere Farbstoffaufnahme zur Folge hat, ist aber auch in anderer Beziehung von Wichtigkeit. Sie widerspricht nämlich direct der Annahme, dass bei diesem Färbeprocesse eine chemische Vereinigung der Farbstoffsäure mit der Substanz der Seide stattgefunden habe.

Digitized by Google

Schon bei dem Versuch 9 ist ein verhältnissmässig grosser Überschuss von Schwefelsäure angewendet worden. Da nun die Schwefelsäure jedenfalls eine ungleich stärkere Säure als die Indigodisulfosäure ist, so müsste ein Überschuss derselben der eventuellen Bildung einer salzartigen Verbindung der Seidensubstanz mit der Farbstoffsäure nicht günstig sein. Eine so starke Vermehrung der Schwefelsäure wie dies beim Versuch 10 geschehen ist, müsste eine weitere Bildung des »indigodisulfosauren Fibroïns« vollkommen verhindern; es müsste also bei diesem Versuche eher weniger als mehr Farbstoff, im Vergleiche mit dem Versuch 9, aufgenommen werden. Wie schon oben gesagt wurde, findet aber gerade das Gegentheil statt.

Diese Thatsache ist meiner Ansicht nach der zwingendste Beweis gegen die Berechtigung der sogenannten chemischen Theorie des Färbens.

Das oben Gesagte kann ohne Weiteres verallgemeinert werden. Sämmtliche sogenannte Säurefarbstoffe, die alle in saurem Bad gefärbt werden, verhalten sich dem Indigcarmin vollkommen analog; sie »ziehen« besser, d. h. sie werden in grösserer Quantität von den animalischen Fasern aufgenommen, wenn das Farbbad mehr Säure enthält. Die Woll- und Seidenfärbungen dieser Farbstoffe sind daher keine chemischen Verbindungen.

Nachdem die Rolle, welche die Schwefelsäure beim Färben spielt, klargelegt worden ist, kann nunmehr zur weiteren Discussion der in obiger Tabelle zusammengestellten Versuchsresultate geschritten werden.

Da der Hauptzweck der vorliegenden Untersuchung die Erforschung der Gesetzmässigkeiten, welche der Vertheilung eines Farbstoffs zwischen Faser und Farbbad zugrunde liegen, war, so müssen wir zunächst den Factor $\frac{C_s}{C_w}$, den »Theilungscoëfficienten«, einer näheren Betrachtung unterziehen.

Es zeigt sich, dass der Theilungscoëfficient mit der Concentration des Farbbades regelmässig fällt, dass also von einer Constanz desselben, im Sinne des Henry'schen Gesetzes

Digitized by Google

nicht die Rede sein kann. Das heisst mit anderen Worten: Es wird aus verdünnten Indigcarminlösungen relativ mehr Farbstoff, als aus concentrirten aufgenommen.

Der Werth $\frac{\sqrt{C_w}}{C_s}$ hingegen zeigt bei den unter einander vergleichbaren Versuchen, das ist bei jenen, welche eine gleiche procentische Menge von Schwefelsäure (und nicht zu viel Farbstoff) in den Farbbädern enthielten eine ganz befriedigende Constanz:

	$\frac{\sqrt{C_w}}{C_s}$
Versuch Nr. 2	0·053
» » 3	0·053
» » 4	0·054
» » 10	0·051
» » 17	0·051
» » 18	0·056

etc. etc.

Daraus folgt, dass das Henry'sche Gesetz in der von van't Hoff[1] und Nernst[2] eingeführten Erweiterung desselben für lichte Färbungen der Seide mit Indigodisulfosäure volle Geltung besitzt. Wir können im Sinne der genannten Forscher aus der gefundenen Gesetzmässigkeit: » $\frac{\sqrt{C_w}}{C_s}$ = constant« den Schluss ziehen, dass der von der Seide aufgenommene Farbstoff eine andere Molecularconstitution, als in wässeriger (respective schwefelsaurer) Lösung besitzen muss; die Seide nimmt einfachere Farbstoffmoleküle auf, während dem im Farbbad enthaltenen Farbstoff zum grössten Theil die doppelte Moleculargrösse zukommen muss.

Mit steigender Concentration nimmt der Werth $\frac{\sqrt{C_w}}{C_s}$ zu (siehe die Versuche Nr. 6, 7, 8 etc.), was darauf hindeutet, dass in diesem Falle noch complexere Farbstoffmoleküle im Farbbad enthalten sind.

---

[1] Zeitschrift für physik. Chemie, V, S. 337.

[2] Ibid. VIII, 110—139. Siehe auch: Küster, ibid. XIII, S. 453.

Digitized by Google

Alle substantiv färbenden Farbstoffe verhalten sich nun dem Indigcarmin insofern ganz analog, als auch sie aus verdünnten Lösungen in relativ grösserer Menge, als aus concentrirten aufgenommen werden. Die Färbungen von Cyanin *B* (Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning) auf Wolle (unter Zusatz von Glaubersalz und Schwefelsäure) und von Benzazurin *G* (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.) auf Baumwolle (unter Zusatz von Kochsalz) zeigten thatsächlich bei näherer Untersuchung, dass auch hier der Werth $\frac{C\ \text{Faser}}{C\ \text{Flotte}}$ mit zunehmender Concentration allmälig fällt. Leider sind meine diesbezüglichen sehr zahlreichen Versuche theilweise mit einem Fehler behaftet, so dass von weiteren Schlussfolgerungen aus denselben abgesehen werden muss.

Soweit meine bisherigen Erfahrungen reichen, ist der Theilungscoëfficient bei den sogenannten basischen Farbstoffen weitaus am grössten, bei den Salzfarben (Benzidinfarbstoffe etc.) am kleinsten; die Säurefarbstoffe nehmen diesbezüglich eine mittlere Stellung ein.

Das allmälige Steigen des Werthes $\frac{C\ \text{Faser}}{C\ \text{Flotte}}$ mit abnehmender Concentration lässt schliessen, dass bei substantiven Färbungen die Fasern einfachere Farbstoffmoleküle aufnehmen, was mit der diesen Färbungen gemeinschaftlichen Eigenthümlichkeit, in der Hitze besser von statten zu gehen als in der Kälte, sehr gut in Einklang steht. Die Hitze bewirkt eben den Zerfall complexerer Farbstoffmoleküle in einfachere, welch letztere dann von den Fasern aufgenommen werden. Die Verschiedenheit des Werthes $\frac{C\ \text{Faser}}{C\ \text{Flotte}}$ deutet ferner darauf hin, dass die verschiedenen Farbstoffe von den Fasern mit ungleicher Moleculargrösse aufgenommen werden. Sollte sich, was sehr wahrscheinlich ist, bei weiterer Forschung ergeben, dass der Theilungscoëfficient für ein und denselben Farbstoff auch von der Natur der gefärbten Faser abhängig ist, so müsste daraus der Schluss gezogen werden, dass er in jeder dieser Fasern eine andere Molecularconstitution besitzt.

Digitized by Google

Dies würde in einfachster Weise die verschieden grosse Echtheit der Färbungen eines und desselben Farbstoffs auf verschiedenen Fasern — eine bisher völlig räthselhafte Erscheinung — erklären.

Mit dem Werthe »$\frac{\sqrt{C_w}}{C_s} = \text{constant}$« ist zum ersten Male ein mathematischer Ausdruck für die Gesetzmässigkeit, welche einer Färbung (Indigodisulfosäure auf Seide) zu Grunde liegt, gefunden und mit demselben wohl der erste Stein zum Aufbau einer »Theorie des Färbens« gelegt worden.

Das was man bisher mit diesem Ausdruck bezeichnet hat, war nur das Resultat einer Reihe von Beobachtungen, die in willkürlicher Weise interpretirt werden konnten.

Als letzte Consequenz der vorliegenden Untersuchung ergibt sich, dass der Werth »$\frac{\sqrt[x]{C\,\text{Flotte}}}{C\,\text{Faser}} = \text{constant}$« für die meisten, wenn nicht für alle substantiven Färbungen wenigstens annähernd Geltung haben dürfte, wobei der Werth von x als Maass der Affinität eines Farbstoffes zur Faser erscheint.

Die Entscheidung darüber, in wie weit das obige Gesetz Giltigkeit hat, bleibt natürlich den künftigen Untersuchungen in dieser Richtung vorbehalten. Bei diesen müsste aber, hauptsächlich bei den Untersuchungen nicht vollkommen reversibler Färbungen, bei welchen die Farbstoffaufnahme nur aus der Differenz bestimmt werden kann, besonders auf den Umstand Rücksicht genommen werden, dass die Lösungen mancher Farbstoffe in sehr kurzer Zeit ihren Gehalt verändern.

Die Untersuchung der Eosinfärbungen der Seide von G. C. Schmidt,[1] welche ohne Beachtung der grossen Veränderlichkeit von Eosinlösungen vorgenommen wurde, ist daher nicht einwandfrei. Auch müssen solche Färbungen in saurem Bade geschehen — was bei den genannten Versuchen nicht der Fall war — weil das Eosin nicht als Salz, sondern in freier Form von der Faser aufgenommen wird.

Auch die anderen diesbezüglichen Versuche Schmidt's erscheinen mir nicht correct angestellt worden zu sein. Die

[1] Zeitschr. f. physik. Ch., XV, S. 60.

Digitized by Google

Wahl der Pikrinsäure zum Färben der Cellulose ist nicht glücklich, weil diese Farbstoffsäure, wie überhaupt alle Säurefarbstoffe, so gut wie gar keine Affinität zur Cellulose hat. Bei dem Färben der Seide mit Malachitgrün endlich ist weder auf den Chlorzinkgehalt dieses Farbstoffes, noch auf den Umstand Rücksicht genommen worden, dass die sogenannten basischen Farbstoffe ein Adhäsionsvermögen für Glas und dergleichen indifferente Substanzen besitzen[1] und in Folge dessen der Farbstoffgehalt ihrer wässerigen Lösungen mit der Zeit abnimmt. Will man daher die Aufnahme eines solchen Farbstoffs durch einen Faserstoff quantitativ bestimmen, so hat man folgendermassen zu verfahren: Eine Lösung des betreffenden Farbstoffs wird in zwei Theile getheilt; in den einen legt man die zu färbende Faser ein, der zweite Theil wird in ein gleichgeartetes Gefäss gebracht. Nach vollendetem Färben (das ist nachdem Gleichgewicht eingetreten ist) werden aliquote Theile der zwei Farblösungen colorimetrisch mit einander verglichen. Die Differenz ihres Farbstoffgehaltes entspricht der von der Faser aufgenommenen Farbstoffmenge.

Zum Schlusse sei noch darauf hingewiesen, dass die oben besprochenen Gesetzmässigkeiten gegen die Annahme einer chemischen Bindung zwischen Seidensubstanz und Indigodisulfosäure sprechen; denn das Eintreten derselben ist an die Bedingung geknüpft, dass der Farbstoff in Faser und Flotte in dem gleichen chemischen Zustand enthalten sein muss. Diese Gesetzmässigkeiten lassen aber eine Analogie zwischen substantiven Färbungen und Lösungen deutlich erkennen. Der »Vertheilungssatz« hat für helle Färbungen der Seide mit Indigodisulfosäure ebenso Giltigkeit, wie für verdünnte Lösungen. Die von O. N. Witt aufgestellte Hypothese, dass Färbungen »feste Lösungen« seien, erhält mithin eine experimentelle Stütze. Dessenungeachtet muss ich mich gegen eine Identificirung der Begriffe «Färbung« und »Lösung« aussprechen.

Das Zustandekommen und Verhalten der Färbungen ist verschieden von dem der Lösungen. Die meisten Färbungen

[1] Mitth. d. techn. Gew.-Mus. in Wien. Neue Folge, IV. Jahrg. (1894). S. 210.

Digitized by Google

gehen nur bei Kochhitze gut von statten; Schafwolle nimmt die meisten Farbstoffe bei gewöhnlicher Temperatur so gut wie gar nicht auf. Und trotzdem werden die Färbungen von heissem Wasser leichter als von kaltem abgezogen!

In einer demnächst erscheinenden Abhandlung wird ferner gezeigt werden, dass auch der Einfluss, den die Structur der Gespinstfasern auf die Farbstoffaufnahme hat, gegen die Annahme spricht, dass Färbungen feste Lösungen seien.

Solange noch solche Unterschiede zwischen Färbungen und Lösungen bestehen, müssen wir bei der Auffassung des Färbeprocesses als einer Oberflächenwirkung, für welche am besten der von du Bois-Reymond herrührende Ausdruck »Adsorption«[1] geeignet ist, beharren.

[1] Unter Absorption versteht man die Lösung von Gasen durch Flüssigkeiten; die Vorgänge spielen sich hier zwischen den Molekülen des Lösungsmittels ab. Bei der Aufnahme von Gasen durch feste Körper, ein Vorgang, den du Bois-Reymond Adsorption nannte, werden die Gase von den freien Körperoberflächen des festen Körpers angezogen.

Digitized by Google

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIII. BAND. X. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

XXVI. SITZUNG VOM 6. DECEMBER 1894.

Der Vorsitzende, Herr Vicepräsident Prof. E. Suess, gedenkt des Verlustes, welchen die kaiserliche Akademie und speciell diese Classe durch das am 30. November l. J. erfolgte Ableben ihres wirklichen Mitgliedes Sr. Excellenz des Herrn geheimen Rathes Dr. Cajetan Freiherrn von Felder in Wien erlitten hat.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide über diesen Verlust durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Das c. M. Herr Prof. G. Goldschmiedt übersendet zwei Arbeiten aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag:

1. »Bildung von Propyltartronsäuren aus den Dibutyryldicyaniden«, von Prof. Karl Brunner.
2. »Über das Verhalten der Kalksalze einiger aromatischer Äthersäuren bei der trockenen Destillation«, von stud. phil. Eduard Hübner.

Herr Gejza v. Bukowski in Wien übersendet eine vorläufige Notiz über den zweiten abschliessenden Theil seiner Arbeit: »Die levantinische Molluskenfauna der Insel Rhodus«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit: »Über den Phenyläther des Glycolaldehyds«, von Dr. C. Pomeranz.

Digitized by Google

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Foreau de Courmelles, V. De la vaginite et de son traitement. Paris, 1888; 8°. — Le magnétisme devant la loi. Paris, 1890; 8°. — Précis d'électricité médicale. Technique opératoire des applications médicales. Paris, 1892; 8°. — Revue illustrée de politechnique médicale et chirurgicale. Paris, No. 7, 1892; No. 3, 4, 6, 9, 1893; 8°.

Digitized by Google

Über das Verhalten der Kalksalze einiger aromatischer Äthersäuren bei der trockenen Destillation

von

stud. phil. **Eduard Hübner.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

Im weiteren Verfolge einer älteren Beobachtung von Goldschmiedt und Herzig,[1] wonach bei der trockenen Destillation des anissauren Kalkes als Hauptreactionsproduct im Destillate Anissäuremethylester, neben Anisol und Phenol, gefunden wurde, sind auf Veranlassung Goldschmiedt's die Kalksalze mehrerer aromatischer Äthersäuren in der gleichen Richtung untersucht worden.

H. Meyer[2] destillirte das Kalksalz der Dimethyl-α-Resorcylsäure; er beobachtete die Bildung von Dimethylresorcin, konnte jedoch den, dem Anissäuremethylester entsprechenden, Methylester der Dimethyl-α-Resorcylsäure nicht nachweisen.

W. Heinisch[3] untersuchte das Kalksalz der Veratrumsäure und der Diäthylprotocatechusäure und constatirte, dass in beiden Fällen als Hauptproduct der Ester der entsprechenden Äthersäure (Veratrumsäuremethyl-, respective Diäthylprotocatechusäureäthylester) entstanden war.

---

[1] Monatshefte für Chemie, 3, 126.

[2] Ebenda, 8, 435.

[3] Ebenda, 14, 455 und 15, 235.

Digitized by Google

Ebenso wies H. Arnstein[1] die Bildung von Trimethylgallussäuremethylester bei der Destillation von trimethylgallussaurem Kalk nach.

Fasst man diese, bisher in Bezug auf die in Rede stehende Reaction studirten Säuren, mit Berücksichtigung der relativen Stellung der Alkyloxyl- zur Carboxylgruppe ins Auge, so ergibt sich, dass in allen jenen Fällen, in welchen eine Alkyloxylgruppe in der para-Beziehung zum Carboxyl steht (Anissäure, Veratrumsäure, Diäthylprotocatechusäure, Trimethylgallussäure), Esterbildung erfolgte, während in dem Einen Falle, in welchem diese Gruppen in Metastellung zu einander waren (Dimethyl-α-Resorcylsäure), dieselbe nicht beobachtet werden konnte. Obwohl es selbstverständlich nicht gestattet war, auf Grund vereinzelter Thatsachen einen gesetzmässigen Einfluss der relativen Stellung der an der Reaction betheiligten Seitenketten erkennen zu wollen, so ergab sich doch daraus die Nothwendigkeit, das Beobachtungsmateriale zu vermehren, um einen immerhin nicht ganz unwahrscheinlichen Zusammenhang zu ermitteln, oder dessen Nichtbestehen zu constatiren.

Ich habe daher über Aufforderung des Herrn Prof. Dr. Goldschmiedt zunächst die Reaction an der *m*-Methoxybenzoësäure, da es den Anschein hatte, als ob die Metastellung für die Esterbildung ungünstig sei, dann, da über Äthersäuren in Orthostellung überhaupt noch keine Erfahrungen vorlagen, an der Methylsalicylsäure und β-Kresotinsäure studirt und auch die *o*-Oxynaphtoësäure vom Schmelzpunkte 187° in den Kreis der Beobachtung gezogen.

Metamethoxybenzoësäure.

Durch Behandlung von *m*-Oxybenzoësäure mit Jodmethyl und Kalihydrat wurde in üblicher Weise der *m*-Methoxybenzoësäuremethylester erhalten. Derselbe ist unzersetzt destillirbar; sein bisher nicht bekannter Siedepunkt liegt bei 236—238°. Durch Verseifung des Esters mit Kalkmilch gelangte ich direct zum Kalksalz der *m*-Methoxybenzoësäure.[2] Ein kleiner Theil

[1] Monatshefte für Chemie, 15, 295.

[2] Graebe und Schultze, Lieb. Ann., 142, 352.

Digitized by Google

des Kalksalzes wurde zersetzt und die ausgeschiedene Säure aus heissem Wasser bis zur Constanz des Schmelzpunktes umkrystallisirt. Dieser wurde in Übereinstimmung mit der Beobachtung von Oppenheim und Pfaff[1] bei 106—107° gefunden, während Graebe und Schultze ihn bei 95° angeben.

60 *g* des bei 140° getrockneten Kalksalzes wurden, wie bei den früheren Untersuchungen, aus einer ter-Meer'schen Retorte im Wasserstoffstrome trocken destillirt. Unter Auftreten von wenig weissen Dämpfen ging ein dickflüssiges, gelbes Öl (18 *g*) über, welches sich zum Schlusse der Destillation dunkel färbte.

Das Destillat wurde mit verdünnter Kalilauge und Äther geschüttelt, um die neutralen von den sauren Substanzen zu trennen. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung trat milchige Trübung ein; die Ausscheidung wurde mit Äther aufgenommen. Nach dem Abdestilliren des mit Chlorcalcium getrockneten Äthers blieb ein gelbes Öl zurück, welches von 178—184° als farbloses, dickflüssiges Öl überging und beim Erkalten zu einer weissen Krystallmasse (6 *g*) erstarrte, mit allen qualitativen Reactionen des Phenols.

Der ätherische Extract, welcher die neutralen Substanzen enthalten musste, lieferte ein rothgelbes, grün fluorescirendes Öl (etwa 11 *g*), welches von 150—240° farblos überdestillirte. Der Kölbchenrückstand bestand aus einer sehr geringen Menge dunkler Schmiere. Infolge des beständig steigenden Siedepunktes konnte man das Vorhandensein von zwei Substanzen (Anisol und *m*-Methoxybenzoësäuremethylester) voraussetzen.

Es wurde daher das Destillat (gegen 10 *g*) mit wässeriger Kalilauge am Rückflusskühler gekocht und der geringe unverseifbare Theil mit Äther extrahirt.

Die alkalische Lösung schied nach dem Ansäuern einen weissen, krystallinischen Niederschlag aus, welcher aus Wasser in farblosen, langen Nadeln (über 5 *g*) krystallisirte, keine Eisenchloridreaction gab und sich bei 106—107°, dem Schmelzpunkte der *m*-Methoxybenzoësäure, verflüssigte.

---

[1] B. Ber., 8, 887.

Digitized by Google

0·1845 *g* Substanz gaben bei der Verbrennung 0·4292 *g* Kohlensäure und 0·0886 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4(OCH_3)COOH$
C.....	63·54	63·15
H.....	5·34	5·26

Die Analyse und die Eigenschaften der Substanz beweisen das Vorhandensein von *m*-Methoxybenzoësäure und somit auch, indirect, die Bildung von *m*-Methoxybenzoësäuremethylester, bei der Destillation des Kalksalzes.

Da Goldschmiedt und Herzig beobachtet hatten, dass *m*-oxybenzoësaurer Kalk bei der Destillation sich theilweise zu salicylsaurem Kalk umwandelt, so war es nothwendig zu untersuchen, ob dem hier entstandenen Ester nicht Methylsalicylsäuremethylester beigemengt war. Es wurde daher eine Probe der Säure mit rauchender Salzsäure im Rohre auf 150° erhitzt und das Reactionsproduct mit Äther extrahirt. Die wässerige Lösung des weissen Rückstandes gab keine Eisenchloridreaction.

Aus der ätherischen Lösung des unverseifbaren Antheiles wurde nach dem Trocknen mit Chlorcalcium ein gelbes Öl gewonnen, welches von 152—154° als farbloses, ätherisch riechendes Öl (über 2 *g*) destillirte (der Siedepunkt des Anisols liegt bei 154—155°).

Der Destillationsrückstand, ein gänzlich verkohlter, blasiger Kuchen, wurde mit Alkohol ausgekocht, welcher ihm nur wenig braune Schmiere entnahm. Diese zeigte den Phenolgeruch und gab die sonstigen Phenolreactionen. Der Rückstand wurde mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, filtrirt und das Filtrat mit Äther geschüttelt. Die ätherische Lösung enthielt eine kleine Menge einer festen, röthlichweissen Substanz, welche den Schmelzpunkt 196° zeigte. Aus Wasser umkrystallisirt, verflüssigte sie sich bei 199° und gab keine Eisenchloridreaction (Metaoxybenzoësäure schmilzt bei 200°). Wegen zu geringer Menge musste von einer Analyse abgesehen werden; die

Digitized by Google

Bildung zweibasiger Oxysäuren konnte demnach nicht festgestellt werden.

Methylsalicylsäure.

Der Versuch, zum Methylsalicylsäuremethylester durch Erhitzen von Salicylsäure mit Jodmethyl und Kalihydrat zu gelangen, führte nicht zum Ziele; der auf diesem Wege entstehende Ester lieferte bei der Verseifung beinahe reine Salicylsäure. Es wurde demnach auch von mir die Erfahrung gemacht, welche inzwischen Herzig[1] mit Berufung auf eine ältere Beobachtung Fölsing's[2] in Erinnerung gebracht hat. Ich habe infolge dessen den Methylsalicylsäuremethylester nach dem Graebe'schen Verfahren aus Gaultheriaöl dargestellt, und diesen Ester direct mit Kalkmilch verseift, wodurch, ebenfalls nach Graebe, die nicht methylirte Salicylsäure als basisches Salz abgeschieden werden konnte, während methylsalicylsaurer Kalk in Lösung blieb und durch Eindampfen der filtrirten Flüssigkeit gewonnen wurde.

36 *g* bei 140° entwässertes Kalksalz wurden unter den gewöhnlichen Bedingungen der Destillation unterzogen. Unter Auftreten schwer condensirbarer weisser Dämpfe destillirte ein klares, farbloses Öl (15 *g*) über, welches sich späterhin gelb färbte. Es machte sich ein intensiver Geruch nach Phenol bemerkbar, und das Kühlrohr zeigte nach dem Erkalten eine grosse Menge prachtvoller, weisser Krystallnadeln.

In dem Destillate wurden, wie in dem früheren Falle, durch Schütteln mit verdünnter Kalilauge und Äther, die neutralen von den sauren Substanzen getrennt. Die mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung wurde filtrirt, der Äther abgedampft und das zurückbleibende gelbe Öl (etwa 10 *g*) destillirt. Dabei stieg das Thermometer continuirlich von 150—230°, wodurch auf das Vorhandensein des hochsiedenden Methylsalicylsäuremethylesters geschlossen werden konnte. Es wurde daher das Öl durch 2 Stunden mit alkoholischem Kalihydrat am Rückflusskühler gekocht, dann mit viel Wasser versetzt,

---

[1] B. Berichte, 27, 2119.

[2] Ebenda, 17, 486.

Digitized by Google

das abgeschiedene fast farblose Öl mit Äther aufgenommen und getrocknet.

Aus der alkalischen Lösung fiel nach dem Ansäuern eine weisse Krystallmasse (gegen 6 *g*), welche aus heissem Wasser umkrystallisirt, den Schmelzpunkt der Methylsalicylsäure (98°) zeigte und in welcher durch Eisenchlorid die Abwesenheit von Salicylsäure nachgewiesen werden konnte.

0·1622 *g* Substanz gaben 0·3732 *g* Kohlensäure und 0·0776 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4(OCH_3)COOH$
C.....	62·76	63·15
H.....	5·31	5·26

Mithin ist auch durch die Analyse das Vorhandensein von Methylsalicylsäure und indirect die Bildung von Methylsalicylsäuremethylester bei der Destillation des Kalksalzes erwiesen.

Die ätherische Lösung des nicht Verseifbaren ergab etwa 3 *g* eines schwach gelbgefärbten, nach Anisol riechenden Öles, welches von 152—155° (Anisol 154—155°) farblos überging.

Es blieb nun noch jener Theil des Destillates zu untersuchen übrig, welcher durch Kalilauge gebunden worden war. Auf Zusatz von Salzsäure trübte sich die Flüssigkeit milchig und ihr ätherischer Extract liess ein gelblich gefärbtes Öl (gegen 5 *g*) zurück, das bei 179—180° farblos überging. Das Destillat erstarrte zu schönen, weissen Krystallnadeln, welche in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid eine violette Farbenreaction gaben und die sonstigen Eigenschaften des Phenols aufwiesen. Im Kölbchen blieb eine geringe Menge dunkelbraunes, schmieriges Öl zurück, welches nicht weiter berücksichtigt wurde.

Der Rückstand in der ter-Meer'schen Retorte, ein schwarzer, blasiger, stellenweise grau gefärbter Kuchen (16 *g*) wurde mit Alkohol ausgekocht, welcher ihm nur etwas schwarze Schmiere entnahm. Der kohlige Rückstand wurde mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, vom ungelösten Gyps filtrirt

Digitized by Google

und das saure Filtrat erschöpfend mit Äther extrahirt. Aus dem ätherischen Auszug gewann man eine weisse, krystallinische Masse, welche aus Wasser in schönen Nadeln krystallisirte. An ihrem Schmelzpunkt 152°, und durch die Eisenchloridreaction wurde sie als Salicylsäure erkannt.

Aus dem Vergleiche der Resultate der Destillationen von *m*-methoxybenzoësaurem und methylsalicylsaurem Kalk mit jenen, welche seinerzeit die Anissäure geliefert hatte, lässt sich demnach der Schluss ziehen, dass die Stellung der Methoxyl- zur Carboxylgruppe keinerlei Einfluss auf den Verlauf der Reaction ausübt. Die Bildung von Äthersäureestern erfolgt bei den drei isomeren Säuren in gleicher Weise und in ungefähr gleichen Quantitäten.

Die Ursache, wesshalb H. Meyer seinerzeit Esterbildung bei der Destillation von dimethyl-α-resorcylsaurem Kalk nicht beobachtet hat, kann also nicht der Metastellung der Seitenketten in dieser Säure zugeschrieben werden.

β-Kresotinsäure (*o*-Homosalicylsäure).

Von dieser Säure ist Herrn Prof. Dr. Goldschmiedt von der Firma Dr. v. Heyden's Nachfolger eine grössere Quantität in liberaler Weise zur Verfügung gestellt worden, wofür auch hier der Dank ausgesprochen sei. Die Säure hatte den von Schall[1] beobachteten Schmelzpunkt 163—164°. Es kommt ihr bekanntlich die nachstehende Constitution ($COOH : OH : CH_3 = 1 : 2 : 3$) zu.

Kalksalz. Es wurde durch Kochen der wässerigen Säurelösung mit kohlensaurem Kalk dargestellt; das Salz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt nach dem Einengen in schönen Nadeln.

0·2960 *g* bei 100° getrocknete Substanz gaben 0·0490 *g* Calciumoxyd.

---

[1] B. Berichte 2, 821 und Ihle, Journ. f. p. Ch. 14, 456.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $[C_6H_3(OH)CH_3CO_2]_2Ca$
Ca	11·82	11·69

Aus den Wasserbestimmungen geht hervor, dass das Salz mit 2 Molekülen Krystallwasser krystallisirt.

I. 0·4705 *g* lufttrockene Substanz verloren bei 100° an Gewicht 0 0473 *g*.

II. 0·4546 *g* lufttrockene Substanz verloren bei 100° an Gewicht 0·0455 *g*.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $[C_6H_3(OH)CH_3CO_2]_2Ca+2H_2O$
	I.	II.	
H_2O.....	10·05	10·00	9·52

Das Baryumsalz wurde auf gleiche Weise wie das Kalksalz dargestellt und ist in Wasser sehr leicht löslich. Es krystallisirt in büschelförmig aneinandergelagerten Nadeln.

0·3132 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·1662 *g* Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $[C_6H_3(OH)CH_3CO_2]_2Ba$
Ba	31·19	31·20

Den Wasserbestimmungen zufolge enthält das Salz drei Moleküle Krystallwasser.

I. 0·6005 *g* lufttrockene Substanz verloren bei 105° an Gewicht 0·0631 *g*.

II. 0·6921 *g* lufttrockene Substanz verloren bei 105° an Gewicht 0·0746 *g*.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $[C_6H_3(OH)CH_3CO_2]_2Ba+3H_2O$
	I.	II.	
H_2O.....	10·50	10·78	10·95

Der Methylester wurde durch 15stündiges Erhitzen der methylalkoholischen Säurelösung mit concentrirter Schwefelsäure dargestellt. Das ölige Reactionsproduct wurde dann mit Wasserdämpfen destillirt und der ätherische Auszug des farblosen Destillates durch Schütteln mit verdünnter Natriumcarbonatlösung von beigemengter Kresotinsäure befreit. Der Ester siedet bei 232—233° unzersetzt. Die Ausbeute war quantitativ.

0·1839 *g* Substanz gaben 0·4356 *g* Kohlensäure und 0·0987 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OH)CH_3COOCH_3$
C.....	64·60	65·06
H.....	5·96	6·02

Der Äthylester wurde analog dem Methylester dargestellt; er ist ebenfalls flüssig, hat einen angenehm ätherischen Geruch und siedet bei 242—243° unzersetzt.

0·1779 *g* Substanz gaben 0·4319 *g* Kohlensäure und 0·1055 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OH)CH_3COOC_2H_5$
C.....	66·22	66·66
H.....	6·58	6·66

Zur Erlangung des *o*-Kresotinmethyläthersäuremethylesters wurde die Kresotinsäure mit Jodmethyl und Kalihydrat im Rohre erhitzt. Der Versuch führte jedoch zu

Digitized by Google

keinem befriedigenden Resultate, da beim Verseifen des so erhaltenen Esters fast reine Kresotinsäure zurückgewonnen wurde. Der Kresotinsäuremethylester hingegen zeigte sich nach fünfstündigem Erhitzen mit Kalihydrat und Jodmethyl unter Druck bei 120—130° viel reactionsfähiger, indem etwa 30% des angewandten Methylesters an Methylkresotinsäuremethylester (*o*-Kresotinmethyläthersäuremethylester) gewonnen wurden. Trotz wiederholtem Schütteln mit verdünnter Kalilauge konnte derselbe aber nie frei von Kresotinsäurereaction erhalten werden. Damit wird die Erfahrung von Schall[1] bestätigt, welcher diesen Ester durch Überführung der Kresotinsäure in das secundäre Natriumsalz und nachherige Behandlung mit Jodmethyl und Kalihydrat im Rohr bei 150° als braungefärbtes Öl, jedoch auch dann nie frei von Orthohomosalicylsäuremethylester erhalten konnte.[2] Das Rohproduct wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben und der ätherische Auszug des farblosen Destillates mit Chlorcalcium getrocknet.

Der Siedepunkt der Substanz lag bei 241—242°; eine Analyse ergab jedoch einen um 3% zu niedrigen Kohlenstoffgehalt. Nochmaliges Behandeln mit Kalihydrat und Jodmethyl im Rohr bei 120—130° führte auch nicht zu einem vollständig ätherificirten Producte. Ich versuchte daher reine *o*-Kresotinmethyläthersäure dadurch zu gewinnen, dass ich den Ester verseifte und die aus dem Kalisalze abgeschiedene Säure durch fractionirte Fällung und Krystallisation aus verdünntem Alkohol reinigte. Auch dieses Verfahren führte nicht zum Ziele. Das Präparat verflüssigte sich bei 81° und zeigte starke Eisenchloridreaction. Zwei Methoxylbestimmungen nach Zeisel bewiesen, dass der Gehalt an *o*-Kresotinmethyläthersäure nur etwa 95% betrug.

I. 0·2279 *g* Substanz gaben 0·2997 *g* Jodsilber.

II. 0·2662 *g* Substanz gaben 0·3504 *g* Jodsilber.

[1] B. Berichte 12, 821.

[2] Es scheint somit auch in diesem Falle die Orthostellung der Hydroxylgruppe zum Carboxyl auf die Ätherification hindernd zu wirken. Vergl. Herzig B. Berichte 37, 2119 und Kostanecki ebendaselbst, 26, 71.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_3(OCH_3)CH_3COOH$
	I	II	
OCH_3	17·35	17·37	18·67

Eine nochmalige fractionirte Fällung und Krystallisation aus gesättigter wässeriger Lösung hatte keine Besserung zur Folge. Beinahe ganz rein, aber unter grossen Verlusten, gelang es mir, die *o*-Kresotinmethyläthersäure bei der Bereitung des Kalksalzes darzustellen, indem die aus gesättigter Lösung auskrystallisirende Fraction als das Kalksalz der nahezu reinen Äthersäure erkannt wurde.

Die *o*-Kresotinmethyläthersäure wurde durch Zersetzung des in Wasser leicht löslichen Kalksalzes mit Schwefelsäure, Ausschütteln mit Äther und Abdampfen des letzteren erhalten; sie verflüssigte sich nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 85° (Schall gibt den Schmelzpunkt 81° an). Mit Eisenchlorid gab eine alkoholische, ziemlich concentrirte Lösung der Säure eine äusserst schwache, gerade noch wahrnehmbare violette Färbung.

0·1677 *g* Substanz gaben 0·3973 *g* Kohlensäure und 0·0892 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OCH_3)CH_3COOH$
C	64·61	65·06
H	5·91	6·02

Das Silbersalz wurde durch Überführung der Äthersäure in das Ammoniaksalz und Ausfällen mit Silbernitrat gewonnen; es ist in Wasser ziemlich löslich, im trockenen Zustande lichtbeständig und krystallisirt in schönen Nadeln. Die lufttrockene Substanz gab, bei 100° getrocknet, keinen Gewichtsverlust.

0·2762 *g* Substanz gaben 0·3967 *g* Kohlensäure, 0·0825 *g* Wasser und 0·1107 *g* Silber.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OCH_3)CH_3COOAg$
C	39·17	39·56
H	3·32	3·29
Ag	40·08	39·56

Das Baryumsalz wurde durch Kochen der wässerigen Säurelösung mit kohlensaurem Baryum dargestellt; es ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in kleinen Prismen.

0·2141 *g* bei 105° getrocknete Substanz gaben 0·1060 *g* Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $[C_6H_3(OCH_3)CH_3CO_2]_2Ba$
Ba	29·11	29·34

Die Wasserbestimmungen ergaben $3^1/_2$ Moleküle Krystallwasser.

I. 0·2424 *g* Substanz verloren bei 105° getrocknet 0·0283 *g* an Gewicht.

II. 0·1504 *g* Substanz verloren bei 105° getrocknet 0·0173 *g* an Gewicht.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $[C_6H_3(OCH_3)CH_3CO_2]_2Ba + 3^1/_2H_2O$
	I.	II.	
H_2O	11·67	11·50	11·90

12 *g* bei 105° getrocknetes Kalksalz wurden wie in den früheren Fällen der trockenen Destillation unterworfen. Als Destillat ging anfangs ein gelbgrünes, später hellgelbes, schliesslich dunkel gefärbtes Öl im Gewichte von 7 *g* über. Die auftretenden weissen Dämpfe liessen sich leicht condensiren:

Digitized by Google

während des Processes machte sich ein pheholartiger Geruch bemerkbar.

Das Destillat wurde mit verdünnter Kalilauge versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des mit Chlorcalcium getrockneten Äthers blieb ein dunkelrothes, grün fluorescirendes Öl (gegen 4 *g*) zurück, welches aus einem Kölbchen destillirt wurde; dabei stieg das Thermometer beständig von 180° bis über 200°, so dass das Vorhandensein zweier Substanzen als wahrscheinlich gelten konnte. Die Destillation wurde unterbrochen und das gesammte Destillat mit alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler gekocht, dann mit viel Wasser versetzt, wodurch die alkalische, rothgelbe Lösung kleine Öltropfen ausschied, welche mit Äther extrahirt wurden. Die getrocknete ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdampfen des Äthers nur wenig gelbes Öl, welches mit Eisenchlorid keine Farbenreaction gab (vermuthlich *o*-Kresolmethyläther). Infolge der geringfügigen Menge konnte die Substanz nicht weiter untersucht werden.

Die von dem eben besprochenen Ätherextracte getrennte alkalische Lösung gab beim Ansäuern eine milchige Trübung, welche durch Äther aufgenommen wurde. Nach dem Verdampfen desselben blieb ein gelbes Öl (über 2 *g*) zurück, welches beim Erkalten zu einer weissen Krystallmasse erstarrte. Aus verdünntem Alkohol krystallisirte die Substanz in schönen Nadeln und verflüssigte sich bei 85°, dem Schmelzpunkte der *o*-Kresotinmethyläthersäure; die Säure war mit einer Spur Kresotinsäure verunreinigt, denn sie gab mit Eisenchlorid eine schwach violette Färbung.

0·2130 *g* Substanz gaben 0·5082 *g* Kohlensäure und 0·1196 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OCH_3)CH_3COOH$
C	65·07	65·06
H	6·24	6·02

Digitized by Google

Demnach lag *o*-Kresotinmethyläthersäure vor; dadurch war indirect die Bildung von *o*-Kresotinmethyläthersäuremethylester bei der Destillation constatirt.

Von dem Destillate blieb noch jener Theil zu untersuchen übrig, welcher sich in verdünnter Kalilauge gelöst hatte und demnach Säuren und Phenole enthalten konnte.

Beim Ansäuern der Lösung entstand eine milchige Trübung, welche durch Äther extrahirt wurde. Behufs Trennung etwa vorhandener Säuren von den Phenolen wurde die ätherische Lösung mit verdünnter Natriumcarbonatlösung geschüttelt; die sich gelb färbende alkalische Lösung lieferte nach dem Ansäuern und Extrahiren mit Äther einen geringen dunkelbraunen festen Rückstand, welcher keine Eisenchloridreaction zeigte und sich nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 78—80° verflüssigte (der Schmelzpunkt der Methylkresotinsäure liegt bei 85°). Es war leider zu wenig Substanz vorhanden, um den Körper näher zu untersuchen.

Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Trocknen und Abdestilliren des Äthers als Rückstand ein tiefgelbes Öl. Die etwa 1 *g* betragende Menge gestattete selbstverständlich keine genaue Siedepunktsbestimmung. Das Öl ging zwischen 180° bis 189° (*o*-Kresol siedet bei 188°) farblos über; es hatte phenolartigen Geruch, gab eine schwachblaue Eisenchloridreaction und erstarrte über schnell verdunstendem Äther zu einer weissen Krystallmasse. Die zwischen Filtrirpapier gepressten Krystallnadeln verflüssigten sich bei 31–32° (Kekulé[1] gibt den Schmelzpunkt des *o*-Kresols bei 31°5 an). Es kann hienach nicht bezweifelt werden, dass die in Rede stehende Substanz *o*-Kresol war.

Der Destillationsrückstand, ein braunschwarzer, zerbröckelter Kuchen (4 *g*), wurde zerrieben und mit Alkohol ausgekocht. Nach dem Verdampfen des letzteren erhielt ich eine geringe Menge brauner Schmiere. Der kohlige Rückstand wurde mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, filtrirt und das Filtrat mit Äther geschüttelt. Die ätherische gelbe Lösung liess Spuren eines gelbbraunen Öles zurück, welches, über verdunstendem

[1] B. Berichte 7, 1006.

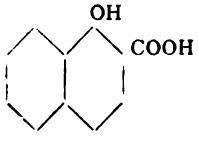
Digitized by Google

Äther abgekühlt, Kryställchen ausschied; die sehr geringe Menge musste unberücksichtigt bleiben.

Es ergeben sich demnach bei der trockenen Destillation des *o*-kresotinmethyläthersauren Kalkes im Wesentlichen dieselben dieser Säure entsprechenden Zersetzungsproducte (*o*-Kresotinmethyläthersäuremethylester, *o*-Kresol und vermuthlich *o*-Kresolmethyläther), welche auch in den früheren Fällen beobachtet wurden.

Oxynaphtoësäure (α-Naphtolcarbonsäure) vom Schmelzpunkte 187°.

Dieser Säure kommt die durch nachstehendes Formelbild ausgedrückte Constitution zu:



Es geht dies mit Sicherheit einerseits aus ihrer Darstellung aus α-Naphtol, anderseits aus dem Umstande hervor, dass sie, wie Kostanecki[1] nach Versuchen Bener's mittheilte, die Fähigkeit besitzt, ein Dinaphtoxanthon zu liefern. Mit Eisenchlorid gibt die wässerige Säurelösung eine rein blaue Färbung, welche auf vorsichtigen Zusatz von Natriumcarbonat dunkler wird und unter gleichzeitiger Trübung schliesslich ins Röthliche umschlägt. Nach Schmitt und Burkard[2] gibt die Säure mit Eisenchlorid eine blaue Färbung mit einem Stich ins Grüne.

Den Methylester erhielt ich nach Schmitt und Burkard durch mehrstündiges Erhitzen der Säure mit Methylalkohol und Schwefelsäure. Er krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen, langen, blattförmigen, weissen Krystallen, welche sich in Übereinstimmung mit Schmitt und Burkard's Beobachtungen bei 78° verflüssigten. Die Esterification geht sehr schwer von statten; nach fünfstündigem Erhitzen auf dem

[1] B. Berichte 25, 1642.

[2] Ebenda, 20, 2699.

Digitized by Google

Wasserbade betrug die Ausbeute an Methylester etwa 20% der angewandten Oxynaphtoësäure.

Zur Erlangung des Methoxynaphtoësäuremethylesters wurde der Methylester mit methylalkoholischer Kalilauge und Jodmethyl im Rohr durch 5 Stunden bei 140° erhitzt, dann der Alkohol sammt dem überschüssigen Jodmethyl abdestillirt und das zurückbleibende dunkelrothe Öl, welches mit Eisenchlorid starke Blaufärbung zeigte, mit verdünnter Kalilauge versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Der Versuch, das Öl auf diese Weise von beigemengtem Methylester zu reinigen, führte nicht zum Ziele. Indem ich das Öl in eine Kältemischung brachte, schied sich eine Krystallmasse aus, welche nach scharfem Absaugen und Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 78° des Oxynaphtoësäuremethylesters aufwies. Das abgesaugte, nicht erstarrende Öl zeigte noch immer deutliche Eisenchloridreaction.

Von besserem Erfolge war eine vorgenommene Vacuumdestillation, indem die bei 60 *mm* Druck von 223—225° als gelbes Öl überdestillirende Fraction mit Eisenchlorid nur mehr schwache Farbenreaction zeigte. Ein Theil des Destillates wurde mit wässeriger Kalilauge verseift und lieferte beim Ansäuern eine fast quantitative Ausbeute von reiner Methoxynaphtoësäure. Die gleiche Gewichtsmenge des nicht der Vacuumdestillation unterworfenen Esters ergab bei derselben Behandlung eine Krystallmasse, welche trotz wiederholter Krystallisation aus Alkohol mit Eisenchlorid eine starke Blaufärbung zeigte. Es schien daher die Annahme berechtigt, dass durch diese Destillation eine moleculare Umlagerung der Methylgruppe stattgefunden habe. Mit Rücksicht auf ähnliche Beobachtungen von Schreiner, Friedl und Kraft[1] und Graebe[2] konnte man sich vorstellen, dass aus 2 Molekülen Oxynaphtoësäuremethylester 1 Molekül Methoxynaphtoësäuremethylester entstanden wäre; es musste dann im Destillationsrückstande freie Oxynaphtoësäure oder α-Naphtol vorhanden sein. Der braune feste Kölbchenrückstand wurde daher mit

[1] Liebig's Ann. 197, 18 und 10.

[2] Ebenda, 142, 328.

Digitized by Google

Natriumcarbonat ausgekocht, filtrirt und das Filtrat angesäuert. Es entstand eine schwache milchige Trübung, welche mit Äther extrahirt wurde. Nach dem Verdampfen desselben blieb jedoch kein nennenswerther Rückstand.

Die Methoxynaphtoësäure erhielt ich durch schwierig verlaufende Verseifung des Methoxynaphtoësäuremethylesters mit wässeriger Kalilauge, Zersetzung des gebildeten Kalisalzes durch Salzsäure und Umkrystallisiren der ausgeschiedenen Krystallmasse aus verdünntem Alkohol. Sie krystallisirt in kurzen, glänzend weissen Nadeln und schmilzt bei 127°; mit Eisenchlorid gibt sie keine Farbenreaction.

0·1544 *g* Substanz gaben 0·4018 *g* Kohlensäure und 0·0710 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6(OCH_3)COOH$
C.....	70·97	71·28
H.....	5·12	4·95

Das Silbersalz wurde durch Neutralisation der wässerigen Säurelösung mit Ammoniak und Ausfällen mit Silbernitrat erhalten; es ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt in feinen Nadeln. Die lufttrockene, lichtbeständige Substanz zeigte bei 100° getrocknet keinen Gewichtsverlust.

0·6806 *g* Substanz gaben 0·3131 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6(OCH_3)COOAg$
Ag.....	34·61	34·95

Das Kalksalz wurde durch Kochen der wässerigen Säurelösung mit kohlensaurem Kalk dargestellt und ist in Wasser schwer löslich; es krystallisirt daraus in kurzen Nadeln.

0·8256 *g* Substanz gaben 0·1049 *g* Calciumoxyd.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $[C_{10}H_6(OCH_3)CO_2]_2Ca$
Ca	9·07	9·05

---

36 *g* Kalksalz wurden bei 120° getrocknet und unter den früheren Bedingungen trocken destillirt. Als Destillat erhielt ich ein in den ersten Antheilen dunkel gefärbtes, dickflüssiges, in den später übergehenden, heller gefärbtes Öl, welches zum grossen Theil im Kühlrohr krystallinisch erstarrte.

Die ätherische Lösung des Gesammtdestillates (11 *g*) wurde mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, um die neutralen von den sauren Substanzen zu trennen.

Die alkalische grüne Lösung gab nach dem Ansäuern eine milchige Trübung, welche mit Äther aufgenommen wurde; dieser Extract wurde mit verdünnter Natriumcarbonatlösung geschüttelt und von der ätherischen Lösung getrennt. Die Natriumcarbonatlösung wurde angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt; nach dem Verdampfen desselben blieb nur ein minimaler Rückstand zurück.

Die ätherische Lösung, welche nur Phenole enthalten konnte, wurde mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther abdestillirt. Als Rückstand (über 1 *g*) blieb ein dunkles Öl, welches langsam zu einem Krystallbrei von kleinen Nadeln erstarrte. In Wasser löste sich die Substanz leicht auf; nur eine geringe Menge brauner Schmiere blieb ungelöst, welche ich nicht weiter berücksichtigte.

Aus der wässerigen Lösung krystallisirten lange, feine Nadeln, welche bei 94° schmolzen (α-Naphtol schmilzt nach Schäffer[1] bei 94°, nach Eller bei 92° und nach Griess bei 91°). Die Substanz hatte einen brennenden Geschmack und gab mit Chlorkalk eine tief violette Färbung. Diese Eigenschaften und der charakteristische Geruch bewiesen das Vorhandensein von α-Naphtol.

[1] Liebig's Ann. 152, 281.

Digitized by Google

Es blieb noch die Untersuchung der ätherischen Lösung übrig, welche die neutralen Substanzen enthalten musste. Nach dem Verdampfen der mit Chlorcalcium getrockneten Lösung blieb ein dunkles Öl (etwa 9 *g*) zurück, welches bei 100 *mm* Druck im Vacuum von 260—216° als gelbrothes Öl überging; im Kölbchen blieb ein braunschwarzer, schmieriger Rückstand. Das Destillat wurde mit wässeriger Kalilauge durch 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Dabei erwies sich der grösste Theil als unverseifbar und wurde mit Äther extrahirt. Die alkalische, dunkel gefärbte Lösung trübte sich beim Ansäuern milchig und der ätherische Extract der sauren Flüssigkeit lieferte nur einen ganz geringen braunen, theilweise krystallinischen, schmierigen Rückstand. Aus wenig Wasser krystallisirte die Substanz in weissen Nadeln, welche sich von 93—95° verflüssigten; auf Zusatz von Natriumcarbonat fand kein Aufbrausen statt, so dass nur etwas, beim Schütteln mit verdünnter Kalilauge nicht gebundenes, α-Naphtol vorlag.

Die ätherische Lösung des unverseifbaren Antheiles liess ein gelbrothes Öl (etwa 6 *g*) zurück, welches mit Wasserdämpfen leicht überging und dadurch farblos erhalten wurde. Im Kolben blieb nur etwas braune Schmiere zurück. Das Öl wurde mit Äther aufgenommen und die Lösung mit Chlorcalcium getrocknet.

Nach dem Abdestilliren des Äthers wurde die Substanz im Vacuum bei 100 *mm* Druck destillirt; sie ging von 185—195° über. Ein Theil des Destillates zeigte in der Capillare genau den Siedepunkt 263° (Naphtolmethyläther siedet bei 263°) und eine zweite Probe gab mit Pikrinsäure eine in schönen, rothen Nadeln krystallisirende Verbindung. Zur weiteren Bestätigung wurde eine Methoxylbestimmung nach Zeisel vorgenommen.

0·2990 *g* Substanz gaben 0·4386 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7(OCH_3)$
OCH_3	19·34	19·62

Im Reactionskölbchen schieden sich Krystallnadeln ab, welche nach dem Entfärben der Lösung mit schwefliger Säure

Digitized by Google

abgesaugt und aus Wasser umkrystallisirt wurden. Die prachtvollen, langen, weissen Nadeln verflüssigten sich bei 94° und es war damit, die übrigens zu erwartende, Bildung von Naphtolmethyläther bei der Destillation des Kalksalzes erwiesen. Dagegen konnte das Vorhandensein von Methoxynaphtoësäure nicht constatirt werden, wodurch indirect die Bildung von Methoxynaphtoësäuremethylester in nachweisbarer Menge ausgeschlossen war.

Bei der oben erwähnten Vacuumdestillation des etwa 9 *g* betragenden dunklen Öles, das nur aus neutralen Substanzen bestehen konnte, blieb als Kölbchenrückstand eine geringe Menge braunschwarzer Schmiere. Es war nun nicht unmöglich, dass etwa in geringer Menge gebildeter Methoxynaphtoësäuremethylester noch in diesem Rückstande aufgefunden werden konnte. Der Nachweis gelang jedoch nicht.

Im Retortenrückstand (etwa 8 *g*), einem schwarzen, porösen Kuchen, konnte nach üblicher Behandlung kein Zersetzungsproduct nachgewiesen werden.

Das Kalksalz der *o*-α-Methoxynaphtoësäure scheint sich demnach auffallenderweise bei der trockenen Destillation anders zu verhalten, als die bisher in dieser Richtung untersuchten Äthersäuren (mit Ausnahme der Dimethyl-α-Resorcylsäure), indem die Bildung von Methoxynaphtoësäuremethylester nicht beobachtet werden konnte.

Die Untersuchung wird auch auf andere Oxynaphtoësäuren ausgedehnt werden.

Digitized by Google

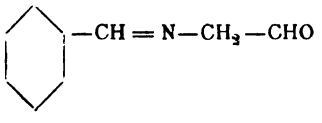
Über den Phenyläther des Glycolaldehyds

von

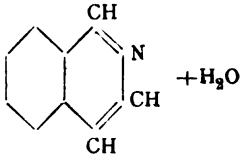
Dr. C. Pomeranz.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. A. Lieben, an der k. k. Universität in Wien.

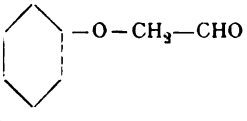
Anschliessend an die vor einiger Zeit veröffentlichte Synthese des Isochinolins aus Amidoacetal und Benzaldehyd habe ich versucht, durch eine ähnliche Ringschliessung, wie sie bei der erwähnten Synthese stattfindet, vom Phenyläther des Glycolaldehyds (Phenoxylacetaldehyd) zum Cumaron zu gelangen.



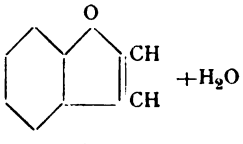
Benzylidenamidoacetaldehyd



Isochinolin



Glycolaldehydphenyläther



Cumaron.

Meine Bemühungen in dieser Richtung hatten jedoch ein negatives Resultat, indem die in Anwendung gebrachten Condensationsmittel auf das entstehende Cumaron, welches durch Mineralsäuren, namentlich beim Erwärmen, leicht verharzt wird, polymerisirend einwirken. Ich will mich daher im Nachstehenden auf die Beschreibung des bisher unbekannten Glycolaldehyd-

Digitized by Google

phenyläthers und einiger aus demselben gewonnener Verbindungen beschränken.

Den Aldehyd erhielt ich durch Verseifung des entsprechenden Acetals

$$C_6H_5—O—CH_2—CH\begin{matrix}O—C_2H_5\\O—C_2H_5\end{matrix},$$

welches durch Einwirkung von Monochloracetal

$$CH_2Cl—CH\begin{matrix}O—C_2H_5\\O—C_2H_5\end{matrix}$$

auf Phenolnatrium dargestellt wurde.

Acetal des Glycolaldehydphenyläthers

$$C_6H_5—O—CH_2—CH\begin{matrix}O—C_2H_5\\O—C_2H_5\end{matrix}.$$

Äquimoleculare Mengen von Phenolnatrium und Monochloracetal (dargestellt nach Lieben aus Bichloräther) wurden mit der fünffachen Gewichtsmenge Alkohol vermischt und das Gemenge in Einschlussröhren 8 Stunden auf 200 Grad erhitzt. Das Reactionsproduct wurde, nach Entfernung des Chlornatriums, mit Wasser, dem etwas Natronlauge zugesetzt war, verdünnt, das abgeschiedene Öl von der wässerigen Schichte getrennt, über Pottasche getrocknet und schliesslich fractionirt.

Ich erhielt auf diese Weise gegen 70% der theoretisch berechneten Menge an Acetal.

Das Acetal stellt eine farblose, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit dar, die schwerer als Wasser ist und bei 257° C. siedet.

Die Analyse desselben ergab folgendes Resultat:

0·2270 *g* Substanz lieferten 0·5719 *g* CO_2 und 0·1756 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5O—CH_2—CH\begin{matrix}O—C_2H_5\\O—C_2H_5\end{matrix}$
C	68·67	68·57
H	8·58	8·57

Digitized by Google

Eine nach der Raoult'schen Gefriermethode in Phenollösung ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung bestätigte die durch die Structurformel ausgedrückte Moleculargrösse.

Der Gefrierpunkt einer 1·31procentigen Lösung lag um 0·42° C. tiefer als der des Phenols

Moleculargewicht:

Gefunden	Berechnet
229	210

Aus dem Acetal versuchte ich nun durch Verseifung desselben mit verdünnter Schwefelsäure den Phenyläther des Glycolaldehyds zu gewinnen; statt des erwarteten Aldehyds erhielt ich jedoch merkwürdiger Weise das

Hydrat des Glycolaldehydphenyläthers (Phenoxylacetaldehyds) $C_6H_5—O—CH_2—CHO+H_2O$.

Die Verseifung des Acetals verläuft sehr glatt, wenn man wie folgt verfährt: Ein Theil Acetal wird mit zehn Theilen Wasser und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure 2 Stunden am Rückflusskühler erhitzt und hierauf mit Wasserdampf destillirt; man wechselt die Vorlage, sobald im gut gekühlten Destillat weisse Krystalle auftreten. Dieselben stellen das Aldehydhydrat dar und sind nach dem Absaugen und Trocknen auf Thonplatten analysenrein. Der erste Antheil des Destillats enthält den bei der Verseifung entstandenen Alkohol, geringe Mengen von unverändertem Acetal und Aldehydhydrat. Im Destillationskolben bleibt etwas Harz zurück.

Die Ausbeute an Hydrat ist eine sehr gute; namentlich wenn man dafür Sorge trägt, dass das Destillat nicht zu sehr verdünnt wird.

Der Körper ist dem Chloralhydrat ähnlich, in Wasser ziemlich leicht löslich und riecht durchdringend aromatisch. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 38°.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0·2349 *g* Substanz lieferten 0·5372 *g* Kohlensäure und 0·1385 *g* Wasser.

Digitized by Google

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5O—CH_2—CHO+H_2O$
C	62·37	62·33
H	6·55	6·49

Die Bestimmung der Moleculargrösse nach der kryoskopischen Methode ergab, dass der Körper sowohl in Phenol, als auch in Eisessiglösung nahezu vollständig in H_2O und Aldehyd dissociirt ist; er zeigt also ein dem Chloralhydrat analoges Verhalten.

0·1159 *g* Substanz in 18·2 Phenol gelöst erniedrigten den Schmelzpunkt desselben um 0·90° C.

Moleculargewicht:

Gefunden	Berechnet für $C_6H_5—O—CH_2—CHO+H_2O$
88·6	154

I. 0·1280 *g* Substanz in 21·86 *g* Eisessig gelöst bewirkten eine Schmelzpunkts-Depression von 0·25° C.

II. 0·2233 *g* Substanz in 21·86 *g* Eisessig gelöst bewirkten eine Schmelzpunkts-Depression von 0·44° C.

III. 0·3753 *g* Substanz in 21·86 *g* Eisessig gelöst bewirkten eine Schmelzpunkts-Depression von 0·74° C.

IV. 0·5597 *g* Substanz in 21·86 *g* Eisessig gelöst bewirkten eine Schmelzpunkts-Depression von 1·04° C.

Moleculargewicht:

	Gefunden	Berechnet
I	91·3	154
II	90·5	
III	90·5	
IV	96·0	

Die wässerige Lösung des Körpers reducirt ammoniakalische Silberlösung und gibt mit der Fischer'schen Phenylhydrazinsalzlösung einen gelblichen, in Wasser unlöslichen

Digitized by Google

Niederschlag. Alkalien scheiden aus der Lösung, namentlich beim Erwärmen, ein weisses geruchloses Harz ab. Die letztere Reaction ist sehr empfindlich, so dass man auf diese Weise noch Spuren des Aldehyds nachweisen kann.

Durch Oxydation mit Silberoxyd geht die Verbindung quantitativ in die entsprechende einbasische Säure, die Phenoxylessigsäure, über, die von Heintz[1] durch Einwirkung von Phenolnatrium auf Monochloressigsäure erhalten worden ist. 1·5 *g* des Hydrats wurden in Wasser gelöst, mit überschüssigem Silberoxyd ½ Stunde am Rückflusskühler erhitzt, filtrirt, das Filtrat mit HCl versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Äthers blieb die Säure in langen Nadeln zurück, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser den Schmelzpunkt von 96·5° C. zeigten.

Die Verbrennungsanalyse der Säure ergab die von der Theorie geforderten Zahlen.

0·2016 *g* Substanz gaben 0·4654 *g* Kohlensäure und 0·0951 *g* Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5-O-CH_2-COOH$
C.....	62·96	63·15
H.....	5·28	5·26

Erhitzt man das Hydrat unter Atmosphärendruck, dann destillirt zuerst ein Theil des Hydratwassers, bald darauf beginnt sich jedoch der Inhalt des Destillationskölbchens zu bräunen und verwandelt sich in eine zähe Flüssigkeit, die sich beim weiteren Erwärmen zersetzt.

Es gelingt daher nicht auf diese Weise den wasserfreien Aldehyd zu gewinnen. Auch das Trocknen der Verbindung im Kohlensäurestrom und die Anwendung wasserentziehender Mittel, wie Chlorcalcium und entwässertes Kupfersulfat, führten nicht zu dem gewünschten Ziele. Erst durch fractionirte Destillation des Aldehydhydrats im luftverdünnten Raume erhielt ich schliesslich den gesuchten Aldehyd.

---

[1] Jahresberichte, Über Fortschritte in der Chemie, 1859, 361.

Digitized by Google

Glycolaldehydphenyläther (Phenoxylacetaldehyd)
$C_6H_5—O—CH_2—CHO$.

Bei 30 *mm* Druck geht beim Erhitzen des Hydrats zuerst das ganze Hydratwasser fort, hierauf destillirt der Aldehyd zwischen 118—119°.

Der Glycolaldehydphenyläther ist eine farblose, süsslich-aromatisch riechende Flüssigkeit. Mit wenig Wasser zusammengebracht gibt er das charakteristische, oben beschriebene Hydrat. Unter Atmosphärendruck destillirt nur ein kleiner Theil bei 215°, während der Rest verharzt. Er ist sehr unbeständig und verwandelt sich schon nach mehrtägigem Stehen bei Zimmertemperatur (im Sommer) in eine gallertartige Masse.

Die Analyse und Moleculargewichtsbestimmung bestätigen die der Verbindung beigelegte Formel.

0·1470 *g* Substanz lieferten 0·3798 *g* CO_2 und 0·0805 *g* Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5—O—CH_2—CHO$
C	70·47	70·58
H	6·08	5·88

0·2680 *g* Substanz in 16·69 *g* Phenol gelöst erniedrigten den Schmelzpunkt des letzteren um 1·01° C.

Moleculargewicht:

Gefunden	Berechnet
118	136

Das Hydrazon

erhält man durch Fällen einer wässerigen Lösung des Aldehydhydrats mit Phenylhydrazinacetat. Aus Alkohol umkrystallisirt stellt es hellgelbe Prismen dar, die bei 86° schmelzen.

Eine nach Dumas ausgeführte Stickstoffbestimmung lieferte die von der Theorie geforderten Zahlen.

0·2748 *g* Substanz lieferten 32·5 cm^3 N bei B = 745 *mm* und 28° C.

Digitized by Google

	Gefunden	Berechnet $C_{14}H_{14}N_{2O}$
N	12·71%	12·38%

Das Oxim

wurde durch längeres Stehenlassen der wässerigen Aldehydhydratlösung mit Hydroxylaminlösung dargestellt. Die Lösungen dürfen kein freies Alkali erhalten, da sonst, wie ich schon früher erwähnt habe, der Aldehyd verharzt. Nach einiger Zeit scheidet sich die Hauptmenge des Oxims in Form kleiner Nadeln ab; der Rest desselben kann durch Ausschütteln der Flüssigkeit mit Äther gewonnen werden.

Es krystallisirt aus Petroleumäther in schön ausgebildeten Prismen, die bei 95° C. schmelzen. Die Analyse des Körpers ergab folgendes Resultat:

0·2082 *g* Substanz lieferten 0·4850 *g* Kohlensäure und 0·1120 *g* Wasser.

Das (nach Kjeldahl) aus 0·2274 *g* Substanz erhaltene Ammoniak neutralisirte 7·5 cm^3 $^2/_{10}$ Norm. Schwefelsäure.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_9O_2N$
C	63·53	63·57
H	5·87	5·96
N	9·28	9·27

Die nach der Beckmann'schen Siedemethode ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung bestätigt die durch die Formel ausgedrückte Moleculargrösse.

I. 0·2394 *g* Substanz gelöst in 15·69 *g* Benzol bewirkten eine Siedepunktserhöhung von 0·23° C.

II. 0·375 *g* Substanz in derselben Benzolmenge gelöst erhöhten den Siedepunkt um 0·345° C.

Moleculargewicht:

	Gefunden	Berechnet
I	177	
II	184·9	151

Digitized by Google

Dem Oxim kommt die Synform zu

$$C_6H_5—O—CH_2—C(H)=N—OH,$$

denn es geht beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid glatt in das

Phenoxylacetonitril

$$C_6H_5—O—CH_2—CN.$$

über. Man erhitzt zum Zwecke der Gewinnung dieser Verbindung die Lösung des Oxims in überschüssigem Essigsäureanhydrid einige Minuten zum Sieden, verdünnt hierauf mit Wasser und neutralisirt mit Natriumcarbonat. Das sich abscheidende schwere Öl wird über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Das Nitril stellt eine wasserhelle Flüssigkeit dar, die zwischen 239—240° siedet und einen schwachen aromatischen Geruch besitzt. Durch Digestion mit rauchender Salzsäure wird das Nitril in Phenoxylessigsäure, (Schmelzpunkt 96°) übergeführt.

Die Analyse des Nitrils ergab folgende Werthe:

0·1520 *g* Substanz lieferten 0·4026 *g* Kohlensäure und 0·0737 *g* Wasser.

Zur Neutralisation des Ammoniaks aus 0·2817 *g* Substanz (nach Kjeldahl erhalten) wurden 6·1 *cm*³ Chlorwasserstofflösung vom Titre 0·012406 verbraucht.

	Gefunden	Berechnet für C_8H_7ON
C	72·23	72·18
H	5·38	5·26
N	10·33	10·52

Es verdient hervorgehoben zu werden, dass der Glycolaldehydphenyläther, mit Ausnahme einiger Zuckerarten, der einzige bisher bekannte halogenfreie Aldehyd ist, der ein bei gewöhnlicher Temperatur beständiges Hydrat liefert. Wahrscheinlich bildet auch die Stammsubstanz des besprochenen Aldehyds, der Glycolaldehyd, ein analoges Hydrat. Für diese Annahme spricht die Thatsache, dass sich Glycolaldehyd aus wässeriger Lösung durch Äther nicht ausschütteln lässt.

Digitized by Google

Bildung von Propyltartronsäuren aus den Dibutyryldicyaniden

von

Karl Brunner.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

Zur Fortsetzung der Synthese von homologen Tartronsäuren aus den dimolecularen Säurecyaniden prüfte ich die Producte der Einwirkung von Cyankalium auf Buttersäure- und Isobuttersäureanhydrid.

Beide Anhydride wirken auf trockenes Cyankalium nicht mehr so heftig ein, wie die Anhydride der kohlenstoffärmeren Fettsäuren. Während bei diesen, um die Reaction zu mässigen, das Anhydrid mit Äther verdünnt und das Gemisch mit Eiswasser gekühlt werden musste, tritt beim Eintragen von gepulvertem Cyankalium selbst in die nicht verdünnten Anhydride der Buttersäuren keine merkliche Temperatursteigerung ein. Dennoch entstehen hiebei, wie bald der Geruch des Gemisches verräth, Säurecyanide.

Leider erhielt ich aber diese Cyanide niemals krystallisirt.

Auch durch Abänderung der Darstellungsmethode — wie z. B. bei Anwendung des beim Dipropionyldicyanid bewährten Verfahrens,[1] oder durch Erwärmen der Anhydride mit Cyan-

[1] Monatshefte für Chemie, XIV (1893), S. 120. Krystallisirtes Dipropionyldicyanid hat Herr C. A. Lobry de Bruyn (Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas, III, 1884, p. 390) schon vor mir, und zwar durch Einwirkung von Propionylbromür auf Cyansilber erhalten. Ich hatte diese Abhandlung leider übersehen und bin nachträglich von H. Lobry gefälligst auf dieselbe aufmerksam gemacht worden.

Digitized by Google

kalium, mit Cyansilber-Cyankalium, endlich dem entsprechenden Quecksilberdoppelsalze — konnte ich krystallisirte Cyanide nicht erhalten.

Als die Ursache des Flüssigbleibens hielt ich anfänglich einen hartnäckigen Krystallisationsverzug. Verschiedene zeitraubende Versuche, wie die Anwendung von Kältemischungen, längeres Stehenlassen bei Winterkälte unter oftmaliger Bewegung der Flüssigkeit, die zur Reinigung zuerst mit Wasserdampf, dann im Vacuum destillirt wurde, liessen niemals krystallisirte Cyanide zum Vorschein kommen.

Dennoch glaube ich eher, dass die leichte Zersetzbarkeit oder eine geringe Verunreinigung mit dem schwer zu beseitigenden Buttersäureanhydrid die Krystallisation verhinderte, als dass die höheren Homologen des gut krystallisirenden Diacetyl- und Dipropionyldicyanides überhaupt nicht krystallisirbare Körper wären.

Da ich nun die Dibutyryldicyanide nicht zur Krystallisation bringen konnte und auch die durch Destillation im Vacuum gewonnenen Fractionen keine Gewähr für die Reinheit boten, habe ich auf deren Isolirung ganz verzichtet und dies noch mehr deshalb gethan, weil Analysen der flüssigen Dibutyryldicyanide von H. E. Moritz vorliegen,[1] welcher dieselben bei der Einwirkung von Butyrylchlorid auf Cyansilber erhielt.

Hingegen habe ich mir die Aufgabe gestellt, die durch Verseifung der rohen Cyanide erhaltenen Producte zu untersuchen.

Zur Beschaffung dieses Materials befolgte ich bei den Anhydriden beider Buttersäuren dasselbe Verfahren.

In eine Flasche von $^1/_2$ *l* Inhalt goss ich 20 *cm*³ Buttersäureanhydrid, kühlte durch Einstellen in kaltes Wasser und trug allmälig 9 *g* fein gepulvertes Cyankalium ein. Die bald breiig gewordene Mischung wurde, so lange es die Consistenz derselben zuliess, geschüttelt und dann 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die hernach fest auf dem Boden und an den Wänden der Flasche haftende gelb-

[1] Synthetical Production of New Acids of the Pyruvic Series. E. Moritz. Journ. Chem. Soc., XXXIX (1881), p. 13.

Digitized by Google

liche Masse übergoss ich mit circa 200 cm^3 Äther und brachte, um die voluminösen Salze abzuscheiden, Stückchen von Eis bis zu deren fast vollständigen Lösung hinzu. Die ätherische Lösung wurde abgegossen und die rückständige Flüssigkeit noch mehrmals mit Äther geschüttelt. Die vereinigten ätherischen Lösungen wurden mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet, der Äther grösstentheils auf dem Wasserbade abdestillirt und der ölige Rückstand im Vacuum über Schwefelsäure und Natronkalk so lange stehen gelassen, bis kein erheblicher Gewichtsverlust mehr nachweisbar war. Es blieb sowohl bei der Darstellung aus Buttersäure-, als auch aus Isobuttersäureanhydrid ein heftig und widerlich lauchartig riechendes Öl zurück, dessen Menge durchschnittlich 45—50% des Anhydrides betrug.

Verseifung des Cyanides aus dem Anhydride der normalen Buttersäure.

Durch die Behandlung des rohen Cyanides mit Salzsäure hoffte ich nach den beim Diacetyl- und Dipropionyldicyanid gemachten Erfahrungen zu einer Propyltartronsäure zu kommen. Wiewohl ich ganz analog verfuhr, indem ich zunächst concentrirte Salzsäure in zur Amidbildung entsprechender Menge unter guter Kühlung einwirken liess, endlich, um das Amid in die Säure überzuführen, mit Salzsäure vom specifischen Gewichte 1·1 am Rückflusskühler kochte, dann durch Abdampfen auf dem Wasserbade die Salzsäure vertrieb, so erhielt ich dennoch bei der Extraction mit Äther nur Spuren einer Tartronsäure. Der Grund dieses Misserfolges lag, wie ich an diesen geringen Mengen erprobte, darin, dass diese Tartronsäure schon nahe bei 100°, somit zum Theile schon beim Kochen mit Salzsäure und noch mehr beim Eindampfen zur Trockene in Kohlensäure und die ihr entsprechende Milchsäure zerfällt.

Ich versuchte daher zunächst das Amid zu isoliren und dasselbe statt durch Kochen mit Säuren durch Behandlung mit Laugen in ein Salz der Propyltartronsäure überzuführen.

Zur Überführung des Cyanides in das Amid verwendete ich statt concentrirter Salzsäure eine mässig verdünnte Schwefel-

Digitized by Google

säure, da letztere, wie ich durch Vorversuche erkannte, eine bessere Ausbeute zuliess.

Dimoleculares Butyrylcyanid.

Zu 10 *g* des rohen Cyanides, das sich in einem mit Eiswasser gekühlten Pulverglas befand, brachte ich nach und nach unter Umrühren 10 *g* gleichfalls in Eiswasser gekühlter Schwefelsäure von solcher Concentration, dass auf 72 *g* concentrirter Schwefelsäure 13 cm^3 Wasser kamen.

Die anfänglich auch nach wiederholtem Schütteln sich stets in zwei Schichten theilende Mischung bildete nach zwölfstündigem Stehen eine homogene, braungelbe Gallerte. Als ich diese, um eine Temperaturerhöhung zu vermeiden, durch Eintragen von Eisstückchen verdünnte, schied sich das Amid als krystallinischer Niederschlag ab, den ich sofort durch Absaugen von der sauren Flüssigkeit trennte und noch feucht in einem Gemisch von Alkohol und Äther in der Wärme löste. Nach dem Abdestilliren des Äthers und Verdunsten des Alkohols im Vacuum blieb das Amid als gelbbraune krystallinische Masse zurück.

Die Ausbeute an diesem allerdings noch nicht reinen Producte betrug 60—70% des angewendeten Cyanides.

Geringe Mengen derselben Substanz sind in der schwefelsäurehältigen, vom Niederschlage abgesaugten Flüssigkeit enthalten und können ihr durch Schütteln mit Äther entzogen werden. Der Äther lässt eine ölige, heftig nach Buttersäure und Butyrylcyanid riechende Flüssigkeit zurück, aus der nach dem Verdunsten der Buttersäure das Amid auskrystallisirt.

Das gesammelte Rohproduct wird zunächst aus siedendem Chloroform umkrystallisirt.

Die hiebei von dem auskrystallisirten Amide abgegossene Chloroformlösung lässt nach dem Verdunsten des Chloroforms neben geringen Mengen des obigen Amides eine schon bei mässiger Wärme sublimirbare Substanz zurück, die durch Äther von dem darin schwer löslichen vorher erwähnten Amid getrennt werden kann. Sie bleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung in Form von grossen, vierseitigen Blättchen zurück, die durch Sublimation und Umkrystallisiren aus Äther

Digitized by Google

gereinigt wurden. Ihr Schmelzpunkt 107°, welcher auch nach dem Umkrystallisiren aus Benzol gleich hoch blieb, spricht dafür, dass hier das Butyrylformamid (2-Pentanonamid) $CH_3—CH_2—CH_2—CO—CO—NH_2$ vorlag, das nach E. Moritz bei 105—106° schmilzt.[1]

Wegen der zu geringen Quantität, die mir trotz mehrmaliger Darstellung zur Verfügung stand, konnte ich die Substanz, welche offenbar nur einer Nebenreaction ihre Entstehung verdankt, nicht analysiren, ich constatirte aber, dass sie beim mehrstündigen Erwärmen auf dem Wasserbade mit Salzsäure vom specifischen Gewichte 1·1 in eine Ketonsäure übergeht, die mit Äther extrahirt, beim Verdunsten desselben flüssig zurückbleibt, in Wasser sich leicht löst und mit salzsaurem Phenylhydrazin ein Hydrazon liefert, das aus verdünntem Weingeist (1 : 5) mehrmals umkrystallisirt, lange, gelbe Blättchen darstellt, die bei 98° schmelzen. Der Entstehung nach ist dieser Körper das Hydrazon der Butyrylameisensäure (2-Pentanonsäure).

Das, wie oben erwähnt, aus der warmen Chloroformlösung beim Erkalten auskrystallisirende Amid schmilzt nicht scharf, es beginnt bei 150° weich zu werden, wird aber erst bei 162° vollständig flüssig. Erst nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem verdünntem Weingeist, wobei anfangs sauer reagirende Mutterlaugen erhalten wurden und der Schmelzpunkt auffallenderweise sank, bis er bei 150° constant blieb, konnte ich das Amid für rein halten.

Es bildet farb- und geruchlose, unter dem Mikroskop säulenförmige Krystalle, die sich in Wasser, Benzol und Äther in der Kälte schwer, in Alkohol wie in warmem Wasser leicht lösen. Die wässerige Lösung reagirt neutral und gibt mit Kupferacetat keine Fällung. In kalter Kalilauge löst sich das Amid langsam auf und wird beim Ansäuern nicht wieder gefällt.

Das Amid schmilzt bei 150° (uncorr.), höher erhitzt verflüchtigt es sich und gibt ein Destillat, das nach Blausäure

---

[1] L. c. p. 16.

Digitized by Google

riecht und beim Erkalten nicht mehr erstarrt. Die lufttrockene Substanz erleidet bei 100° keinen Gewichtsverlust.

I. 0·2525 *g* bei 100° getrocknete Substanz gab 0·1766 *g* Wasser und 0·4826 *g* Kohlendioxyd.
II. 0·2057 *g* bei 100° getrocknete Substanz gab 0·1417 *g* Wasser und 0·3934 *g* Kohlendioxyd.
III. 0·2432 *g*, bei 100° getrocknet, gaben nach der v. Asbóth-schen Modification der Kjeldahl'schen Methode 0·0366 *g* Ammoniak.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_5H_9O_2N$
	I	II	III	
C	52·13	52·16	—	52·17
H	7·77	7·65	—	7·82
N	—	—	12·37	12·17

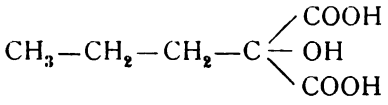
Zur Ermittlung, ob der Substanz die Formel des einfachen Butyrylformanids (2-Pentanonamid) $C_5H_9O_2N$ oder die doppelte zukomme, wurde eine Moleculargewichtsbestimmung ausgeführt. Da sich nun das Amid nicht unzersetzt destilliren lässt, so habe ich diese Bestimmung nach der Siedemethode im Beckmann'schen Apparate unter Anwendung von vorher mit Natrium gereinigtem Äthylalkohol ausgeführt (Constante, Alkohol = 11·5). Andere indifferente Lösungsmittel vermögen nämlich nur wenig Amid aufzunehmen.

Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Concentration	Temperatur-erhöhung	Gefundenes Molecular-gewicht
13·89 *g*	0·2275	1·637	0·075°	251
»	0·4531	3·262	0·150	253

Demnach kommt diesem Amid die Formel $C_{10}H_{18}O_4N_2$ zu, für welche das berechnete Moleculargewicht 230 beträgt. Es liegt somit ein dimoleculares Amid vor.

Digitized by Google

Propyltartronsäure (2-Pentanolsäure-2-Methylsäure).



Das dimoleculare Amid lässt sich, wie ich nach mehreren Versuchen mit wässerigen und alkoholischen Laugen erkannte, am besten durch Kochen mit einer Lösung von der doppelten Menge Ätzkali in 10 Theilen absoluten Alkohols in das Kalisalz der Säure überführen, welches sich in dem Masse, als die Zersetzung des Amides fortschreitet, auf dem Boden des Kölbchens als gelbes Pulver abscheidet. Dessen Menge nimmt nach sechsstündigem Kochen auf dem Wasserbade nicht mehr wesentlich zu, obwohl selbst dann noch die Ammoniakentwicklung, und somit die Reaction, noch nicht beendigt ist.

Nach dem Erkalten wurde das abgeschiedene Kalisalz auf einem Asbestfilter gesammelt und mit absolutem Alkohol gewaschen.

Das alkoholische Filtrat habe ich nicht mehr weiter verarbeitet, da ich darin neben Buttersäure nur mehr Spuren der Propyltartronsäure auffinden konnte, welche noch mit einer stickstoffhältigen Substanz verunreinigt war und sich nicht vollständig davon trennen liess.

Um aus dem Kalisalze die freie Propyltartronsäure rein zu erhalten, habe ich es zunächst in das Bleisalz übergeführt und dieses mit Schwefelwasserstoff zerlegt.

Zur Bildung des Bleisalzes löste ich das Kalisalz in wenig Wasser, neutralisirte mit einigen Tropfen Essigsäure und versetzte endlich die Lösung mit der zur vollständigen Fällung eben hinreichenden Menge von Bleiacetat. Den voluminösen, amorphen Niederschlag sammelte ich auf einem Filter und trug ihn, noch feucht, in circa 50procentige Essigsäure ein. In der Kälte ist der Niederschlag darin nur wenig löslich, beim anhaltenden Kochen aber geht er zum Theil in Lösung. Wird die heisse Lösung abgegossen und der Rückstand nochmals mit starker Essigsäure gekocht, so wird er endlich vollständig aufgenommen. Die jedesmal heiss filtrirte Lösung scheidet das

Digitized by Google

Bleisalz grösstentheils schon beim Erkalten krystallinisch ab, der Rest desselben kann, wiewohl weniger rein, erhalten werden, wenn die vom Bleisalze abgegossene Flüssigkeit mit Wasser versetzt und zur Vertreibung der Essigsäure auf dem Wasserbade eingeengt wird.

Das krystallinische Bleisalz ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und kann daher, ohne wesentlichen Verlust, so lange ausgewaschen werden, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt und mit verdünnter Schwefelsäure nicht sofort getrübt wird.

Zur Gewinnung der freien Säure habe ich das noch feuchte Bleisalz mit wenig Wasser angerührt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die nach mässigem Erwärmen vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure concentrirt. In der endlich syrupdicken Flüssigkeit erschienen wohlausgebildete Krystalle, die, solange noch Flüssigkeit vorhanden war, durchsichtig blieben, nach dem vollständigen Verdunsten aber weiss und opak wurden.

Herr Hermann Graber, Assistent am mineralogischen Institut der deutschen Universität, hat die krystallwasserhältige Säure gefälligst krystallographisch untersucht. Er gibt hierüber Folgendes an:

»Krystallsystem: monoklin.

Form der Krystalle: Nach der *b*-Axe gestreckte, wasserklare Täfelchen, wobei die Tafelfläche theils als Endfläche (001), theils als Querfläche (100) angenommen wurde.

Beobachtete Formen: (001), (100), (110).

Die Krystalle waren durch schlechte Beschaffenheit der Flächen zu einer Messung mittelst des Goniometers nicht tauglich; dagegen konnten die Winkel, welche die Tracen der einzelnen Flächen einschliessen, unter dem Mikroskop gemessen werden.

Die Winkelwerthe — Winkel der Zonen [100.001] und [110.001] — betragen:

$$110:\bar{1}10 = 57\cdot4°$$
$$100:110 = 66\cdot3°$$

Auf 001 wurde das Austreten einer optischen Axe und der positiven Mittellinie c beobachtet.

Digitized by Google

Die optische Axe tritt nach vorne, die Mittellinie nach hinten aus.

Dispersion $\rho < v$ um c.

Der Abstand der Axe von der Normalen auf 001 beträgt, gemessen mit dem Ocularmikrometer von Fuess,

$$v = 16°53'.$$

Der Abstand der Mittellinie von dieser Normalen

$$v' = 15°18'.$$

An den tafelförmigen Krystallen, an denen die Querfläche (100) die Tafelgestalt hervorbringt, wurde hart am Rande des Gesichtsfeldes ebenfalls das Austreten einer optischen Axe wahrgenommen. Die Mittellinie a liegt in diesem Falle gegenüber, aber ausserhalb des Gesichtsfeldes«.

Die noch unverwitterten Krystalle enthalten 1 Molekül Krystallwasser, das im Vacuum bei 40° C. vollständig entweicht.

Noch feuchte Krystalle der Säure wurden zwischen Filtrirpapier gedrückt und eine Stunde an trockener Luft liegen gelassen. 0·3149 *g* dieser lufttrockenen Substanz gaben, bei 45° C. im Vacuum getrocknet, 0·2831 *g* Rückstand.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{10}O_5+H_2O$
Krystallwasser.....	10·09%	10·00%

0·2831 *g* im Vacuum bei 45° getrocknete Säure gab 0·4589 *g* Kohlensäure und 0·1590 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{10}O_5$
C.....	44·21	44·44
H	6·2	6·17

Die lufttrockene Säure schmilzt bei 52—56° C. im Krystallwasser und beginnt schon bei 105° C. unter Gasentwicklung sich zu zersetzen.

Digitized by Google

Die durch Trocknen im Vacuum bei 45° vom Krystallwasser befreite Säure schmilzt scharf bei 122° unter gleichzeitiger Gasentwicklung und Zersetzung.

In Wasser und Alkohol ist die Säure leicht löslich, auch in Äther löst sich die bei 45° getrocknete Säure leicht und vollständig auf, die krystallwasserhältige hingegen geht mit Äther übergossen nur zum Theil in Lösung, der Rest bleibt als syrupdicke Flüssigkeit zurück. Eine Lösung von 1 Theil krystallwasserhältiger Säure in 10 Theilen Wasser gibt:

mit Kupfersulfatlösung (1:10) eine bläulich-weisse amorphe Fällung, die durch Erwärmen scheinbar gelatinös wird, dabei aber aus feinen Nadeln besteht;

mit Kupferacetat (1:13) einen voluminösen Niederschlag, der sich im überschüssigen Kupferacetat besonders beim Erwärmen auflöst;

mit Baryumacetat (1:3) einen amorphen Niederschlag, der nach kurzem Erwärmen krystallinisch wird;

mit Zinkacetat (1:3) keine Fällung;

mit Bleiacetat (1:12) einen amorphen Niederschlag, der beim Erwärmen krystallinisch wird, sich beim Kochen mit starker Essigsäure auflöst und dann beim Erkalten, wenn nicht allzu viel Essigsäure verwendet wurde, in Form dünner Nadeln sich abscheidet.

Bleisalz. Das aus heisser Essigsäure krystallisirte Bleisalz, welches, wie vorher erwähnt, zur Darstellung der freien Säure diente, stellt unter dem Mikroskop haarfeine Nadeln dar, die sich in kaltem Wasser so schwer lösen, dass das beim Auswaschen mit Wasser ablaufende Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure nicht sofort eine Trübung zeigt. Es ist wegen dieser Schwerlöslichkeit in Wasser und der selbst in starker Essigsäure geringen Löslichkeit für die Propyltartronsäure charakteristisch.

Das Salz enthält lufttrocken kein Krystallwasser.

I. 0·3203 *g* bei 100° getrocknetes Salz gab 0·2336 *g* Kohlensäure und 0·0660 *g* Wasser.

II. 0·3115 *g* lufttrockenes Salz verloren, bei 120° getrocknet, nur 0·0016 *g* Wasser und gaben 0·2545 *g* Bleisulfat.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_8O_5Pb$
	I.	II.	
C.....	19·88	—	19·62
H	2·28	—	2·18
Pb.....	—	56·10	56·40

Die Propyltartronsäure spaltet, wie ihre niederen Homologen, schon beim Schmelzen Kohlendioxyd ab; dieser Zerfall tritt bei der wasserhältigen Säure um mehrere Grade früher ein als bei der vorher getrockneten.

Analog den anderen Tartronsäuren muss hiebei aus dieser Propyltartronsäure die α-Oxyvaleriansäure entstehen. Um diese nachzuweisen und um zu erkennen, ob die Spaltung eine vollständige ist, habe ich Propyltartronsäure in einer Röhre im Luftbade auf 140—150° C. erwärmt und das hiebei abgegebene Kohlendioxyd mittelst eines vom Kohlendioxyd befreiten Luftstromes zunächst durch ein Kölbchen, in dem sich wenig Wasser befand, dann über Chlorcalcium, endlich durch eine vorher gewogene Natronkalkröhre geleitet. Bei circa 130° C. stellte sich eine lebhafte Gasentwicklung ein und gleichzeitig destillirte eine farblose, ölige Flüssigkeit ab.

0·6990 *g* bei 45° im Vacuum getrocknete Säure gab an den Natronkalk 0·1874 *g* Kohlendioxyd ab.

Die Menge des beim Erwärmen abgegebenen Kohlendioxydes betrug 26·81% der Propyltartronsäure, für deren vollständige Spaltung die theoretische Berechnung 27·16% Kohlendioxyd erfordert.

Das ölige Destillat und der geringe braungefärbte flüssige Rückstand wurde, um die beim Erwärmen auf 150° C. voraussichtlich anhydrisirte α-Oxyvaleriansäure in das Hydrat überzuführen, mit Kalilauge im geringen Überschusse gekocht, dann mit Essigsäure neutralisirt und mit Zinkacetat versetzt. Die ziemlich verdünnte Lösung schied erst nach dem Einengen im Vacuum farblose Krystallnadeln ab, die von der Mutterlauge befreit und mit warmem Wasser gelöst wurden. Beim Versuche die Lösung dieses Salzes durch Eindampfen auf dem Wasserbade zur Krystallisation zu bringen, entstand stets, und zwar

Digitized by Google

zuerst an der Wand des Gefässes, vielleicht in Folge der Bildung eines basischen Salzes, eine Trübung, die es erforderte, ohne Anwendung von Wärme, also im Vacuum über Schwefelsäure zu concentriren.

Bei Menozzi's[1] genauen Angaben über die Eigenschaften der α-Oxyvaleriansäure und ihrer Salze findet sich dieses Verhalten nicht erwähnt, dennoch liegt hier das Zinksalz der α-Oxyvaleriansäure vor, da die Krystallform damit übereinstimmt, und ausserdem eine Zinkbestimmung des lufttrockenen Salzes auf die von Menozzi gefundene Zusammensetzung des Zinksalzes hinweist.

0·2943 *g* lufttrockenes Salz gaben nach der Fällung mit Natriumcarbonat und nach dem Glühen des Niederschlages 0·0720 *g* Zinkoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $Zn(C_5H_9O_3)_2+2H_2O$
Zn.....	19·62	19·42

Verseifung des Cyanides aus dem Anhydride der Isobuttersäure.

Die Behandlung des rohen Cyanides mit bei 0° gesättigter Salzsäure führte trotz aller Vorsicht ebenso wie beim normalen Dibutyryldicyanid zu keinem befriedigenden Resultate. Ich zog deshalb zur Amidbildung auch in diesem Falle ein abgekühltes Gemisch von concentrirter Schwefelsäure mit wenig Wasser vor. Dabei machte ich die Beobachtung, dass eine Schwefelsäure gleicher Concentration, wie sie beim Dicyanid des normalen Butyryls angewendet wurde, den grössten Theil des Cyanides ungelöst lässt, dass hingegen ein Säuregemisch, bestehend aus 72 *g* concentrirter Schwefelsäure von 95% mit 4 *g* Wasser, bei mehrstündiger Einwirkung grösstentheils monomoleculares Isobutyrylameisensäureamid liefert, während eine Mischung von 72 *g* concentrirter Schwefelsäure und 8 *g* Wasser grösstentheils dimoleculares Amid entstehen lässt.

[1] Menozzi, Gazetta chim. ital., 14, 16.

Digitized by Google

Darnach scheint das Diisobutyrylcyanid mit Schwefelsäure starker Concentration in das monomoleculare Cyanid überzugehen und dann dessen Amid zu liefern.

Der hiebei noch mögliche Fall, dass zuerst dimoleculares Amid entstand, welches später durch zu concentrirte Schwefelsäure in einfaches Amid verwandelt wurde, ist, wie ich durch einen Versuch erkannte, wobei ich reines dimoleculares Amid in ganz concentrirter Schwefelsäure löste, beim Verdünnen durch Zugabe von Eis jedoch wieder unverändert zurückerhielt, ausgeschlossen.

Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit den Resultaten von E. Moritz.[1]

Moritz fand nämlich, dass das nach Hübner's Methode nebenher erzeugte dimoleculare Isobutyrylcyanid bei der Behandlung mit concentrirter Salzsäure ein Amid von gleichem Schmelzpunkte (125—126°) liefert, wie das aus dem einfachen Cyanid dargestellte.

Da ich vor Allem die Darstellung des dimolecularen Amides beabsichtigte, um von diesem aus zur entsprechenden Tartronsäure zu gelangen, so verfuhr ich bei der Verseifung auf folgende Art:

Zu dem rohen Cyanid fügte ich, unter guter Kühlung mit Eiswasser, allmälig die doppelte Gewichtsmenge eines gleichfalls gekühlten Gemisches von 72 *g* Schwefelsäure, specifisches Gewicht 1·840, und 8 *g* Wasser. Nach vierstündiger Einwirkung, die durch wiederholtes Schütteln gefördert wurde, hatte sich eine homogene, zähflüssige Masse gebildet. Durch Eintragen von Eisstücken wurde das Diamid abgeschieden, es wurde sogleich abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und dann über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

Die Menge desselben betrug bei bester Ausbeute 50% des Cyanides. Die vom Diamid abgelaufene Flüssigkeit neutralisirte ich beinahe vollständig mit Soda und schüttelte sie mit Äther aus. Der Äther hinterliess ein nach Isobuttersäure riechendes Öl, das nach längerem Stehen an der Luft neben wenig krystallinischem Diamid das Monamid in grossen vierseitigen

[1] L. c. p. 14.

Digitized by Google

Blättchen abschied. Zur Trennung wurde der Rückstand nochmals mit wenig Äther übergossen, wodurch das Monamid in Lösung ging, während das dimoleculare Amid zurückblieb.

Ich befasste mich zunächst mit der Untersuchung des leicht flüchtigen Monamides, das zur vollständigen Reinigung sublimirt, dann nochmals aus Äther umkrystallisirt wurde.

Isobutyrylameisensäureamid (2 Methyl-3 Butanonamid-4) $(CH_3)_2 = CH—CO—CO—NH_2$.

Das Amid wurde schon von E. Moritz erhalten, jedoch, wie ich schliesse, nicht im reinen Zustande. Der von Moritz beobachtete Schmelzpunkt dieser Substanz liegt um 20° höher als ich für das sicher reine Product constatirte. Die Analyse der Substanz hat Moritz nicht angegeben. Ich habe daher das Amid eingehend untersucht und analysirt.

Es krystallisirt aus Äther in quadratförmigen, farblosen Blättchen, die sich schnell und reichlich in Alkohol, weniger leicht in Äther, Chloroform und kaltem Wasser lösen. In warmem Benzol gelöst, scheidet es sich beim Erkalten fast vollständig aus. Schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade beginnt es zu sublimiren. Der Schmelzpunkt des sublimirten und noch nachträglich aus Benzol umkrystallisirten Amides liegt bei 106—107° C.

Die Elementaranalyse ergab:

I. 0·2801 *g* über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0·5367 *g* Kohlendioxyd und 0·1966 *g* Wasser.

II. 0·2665 *g* lufttrockene Substanz gaben nach der v. Asbóth'schen Modification der Kjeldahl'schen Methode 0·03951 *g* Ammoniak.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_5H_9O_2N$
	I.	II.	
C	52·26	—	52·17
H	7·80	—	7·82
N	—	12·21	12·17

Wird dieses Amid in kalte Kalilauge eingetragen, so rotirt es darauf, wie Kampfer auf Wasser und löst sich alsbald auf

Digitized by Google

Die Lösung scheidet nach dem Ansäuern mit Salzsäure allmälig kleine, unter dem Mikroskop rhombenförmige Blättchen ab, die bei 130° schmelzen; werden sie nochmals in Kalilauge gelöst und wieder mit Salzsäure gefällt, so steigt ihr Schmelzpunkt bis 146°. Ich vermuthete anfangs einen Übergang in das später zu beschreibende dimoleculare Amid, das fast bei gleicher Temperatur schmilzt. Jedoch schon der Umstand, dass dieses aus dem einfachen Amid gewonnene Product nach dem Schmelzen beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt, dass es ferner beim Erwärmen auf 120° zum Theil sublimirt, lassen mich an der Verschiedenheit dieser Substanzen nicht zweifeln, da diese Eigenschaften dem später zu erwähnenden Amide fehlen.

Vielleicht liegen hier ähnliche Verhältnisse vor, wie sie neuestens C. A. Bischoff und Walden[1] bei den Aniliden der α-Ketonsäuren genau untersucht haben. Demnach scheint diese bei 146° schmelzende Verbindung — die Analyse und Moleculargewichtsbestimmung konnte ich wegen der unzureichenden Menge nicht ausführen — wenn nicht stereochemische Isomerie[2] vorliegt, eine »bimere Modification«[3] zu sein.

Isobutyrylameisensäure (2-Methyl-3-Butanon-4-Säure).

Durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade mit Salzsäure vom specifischen Gewichte 1·1 geht das Isobutyrylameisensäureamid glatt in die Isobutyrylameisensäure über. Moritz, der diese Verseifung ebenfalls ausführte, erhielt und analysirte nur ein Gemisch dieser Ketonsäure mit Isobuttersäure.[4]

---

[1] Annalen der Chemie, 279. Bd., S. 76 u. f.

[2] Hält man nämlich mit Nef (Annalen der Chemie, Bd. 270, S. 292) die Constitution der Säureamide durch die Formel $R—C<^{NH}_{OH}$ gegeben, so lassen sich zufolge der Theorie von Hantsch zwei geometrische Isomere

$$\begin{array}{l} R—C—OH \\ \quad\| \\ H—N \end{array} \qquad \begin{array}{l} R—C—OH \\ \quad\| \\ N\ \ H \end{array}$$

voraussehen.

[3] Annalen der Chemie, 279. Bd., S. 177.

[4] E. Moritz hatte diese Säure aus dem Diisobutyryldicyanid durch Verseifung mit Salzsäure dargestellt.

Digitized by Google

Die von mir durch Ausschütteln mit relativ viel Äther, Trocknen der ätherischen Lösung mit Chlorcalcium erhaltene Säure roch nach dem Abdestilliren des Äthers nicht nach Isobuttersäure, sie löste sich leicht und vollständig in Wasser auf. Zur Bestätigung ihrer Zusammensetzung habe ich nicht die freie Säure, sondern ihr Silbersalz und das Phenylhydrazon analysirt.

Silbersalz. Die wässerige Lösung der freien Säure wurde mit überschüssigem Silbercarbonat bei gelinder Wärme digerirt. Die lauwarm filtrirte Lösung schied beim Erkalten fast rein weisse Krystallkörner ab, die auf einem gehärteten Filter gesammelt, mit wenig Wasser gewaschen und im Dunkeln an der Luft getrocknet wurden.

Das lufttrockene Salz erlitt beim Stehen über Schwefelsäure keinen Gewichtsverlust, es enthält, wie auch die Analyse zeigt, kein Krystallwasser.

0·3042 *g* lufttrockenes Salz gaben 0·3000 *g* Kohlendioxyd, 0·0869 *g* Wasser und 0·1472 *g* Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_7O_3Ag$
C.....	26·89	26·91
H	3·17	3·14
Ag	48·38	48·43

Das Silbersalz löst sich in kaltem Wasser schwer, in warmem leicht auf, die Lösung wird beim Kochen nicht reducirt, auch auf Zusatz von Ammoniak tritt keine Reduction ein; diese wird erst bemerkbar, wenn man der ammoniakalischen Lösung einen Tropfen Kalilauge zusetzt.

Die durch Fällung einer warmen Lösung des Silbersalzes mit Salmiak erhaltene neutrale Lösung des Ammonsalzes dieser Säure gab weder mit Baryumacetat, noch mit Kupfersulfat eine Fällung, Barytwasser erzeugt erst nach dem Kochen eine leichte Trübung. Eisenchlorid erzeugt eine braune Färbung, die beim Erwärmen in grün übergeht und beim Erkalten erblasst. Eisenvitriol bewirkt eine schwache Gelbfärbung.

Digitized by Google

Phenylhydrazinisobutyrylameisensäure.

Die wässerige Lösung der freien Säure gibt mit einer warmen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin sofort eine reichliche Ausscheidung eines schwefelgelben, krystallinischen Niederschlages, der nach dem Erkalten filtrirt, gewaschen und mehrmals aus verdünntem Weingeist (1 : 2) umkrystallisirt wurde.

Das Product stellt unter dem Mikroskop lange schwefelgelbe Krystallnadeln dar, die bei 129° unter Gasentwicklung schmelzen.

0·2799 *g* lufttrockene Substanz gaben 33·9 cm^3 feuchten Stickstoff bei 18·8° und 740·9 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

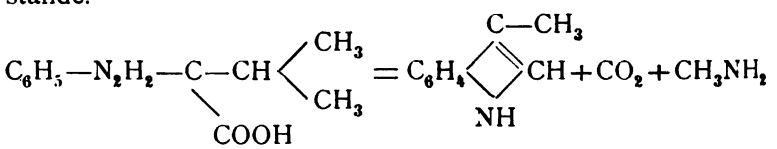
	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O_2$
N	13·63	13·59

Als ich diese Säure, um ihren Äthylester zu bilden, mit 15procentiger alkoholischer Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmte, spaltete sich, wie alsbald nachgewiesen werden konnte, Kohlensäure ab. Nach vierstündigem Erwärmen war die Flüssigkeit dunkelbraunroth gefärbt und schied beim Verdünnen mit Wasser, wobei sich ein auffallend fäcalartiger Geruch bemerkbar machte, ölige dunkle Tropfen ab, die nicht krystallinisch erstarrten. Um das eigenthümlich riechende Product zu isoliren, destillirte ich zunächst den Alkohol ab und leitete dann Wasserdampf durch. Mit den Wasserdämpfen gingen ölige Tropfen über, die schon im Kühler krystallinisch erstarrten. Das auf einem Filter gesammelte Destillationsproduct wurde über Schwefelsäure getrocknet. Eine unmittelbar entnommene Probe schmolz bei 85°. Durch Umkrystallisiren aus Ligroin stieg der Schmelzpunkt auf 94°. Nach dem Geruch, dem Aussehen, den qualitativen Reactionen und dem Schmelzpunkt muss ich den Körper für Skatol halten. Ich führte zum Vergleich dieselben Reactionen mit synthetischem Skatol aus. Aus folgender Zusammenstellung geht deren Übereinstimmung hervor.

Digitized by Google

Destillationsproduct nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin.	Synthetisches Skatol.
Farblose Blättchen von fäcalartigem Geruch.	Glänzende, farblose Blättchen von fäcalartigem Geruch.
Schmelzpunkt 94°.	Schmelzpunkt 95°.
Ein Fichtenspan, mit der heissen weingeistigen Lösung imprägnirt, wird nach dem Befeuchten mit rauchender Salzsäure kirschroth, wird aber nicht violett.	Der Fichtenspan färbt sich bei gleicher Behandlung kirschroth, wird aber bald violett gefärbt.
Eine mit Kaliumnitrit versetzte Lösung in Essigsäure erleidet auf Zusatz von Wasser eine gelblichweisse Trübung.	Eine mit Kaliumnitrit versetzte Lösung in Essigsäure wird beim Verdünnen weisslich getrübt.
Die Lösung in stark verdünntem Weingeist wird durch Eisenchlorid und Chlorwasser milchig getrübt.	Die Lösung in stark verdünntem Weingeist gibt mit Eisenchlorid und Chlorwasser eine gelblichweisse Trübung.

Die Bildung von Skatol lässt sich bei der Zusammensetzung des Ausgangsproductes nicht gut erklären, da dieser Körper weder eine Methyl-, noch Methylengruppe dem Carbonyl benachbart enthält, also die für die Indolbildung nach E. Fischer geeignete Constitution nicht besitzt, es müsste denn sein, dass in diesem Falle sich statt Ammoniak Methylamin abspaltet und Skatol nach folgender Gleichung entstände.



Da ich übrigens aus 5 *g* der Phenylhydrazinsäure nicht einmal die zu einer Analyse hinreichende Menge an reiner Substanz erhielt, verläuft die Reaction jedenfalls nicht glatt.[1]

[1] Um sicher zu erkennen, ob hier wirklich Skatol vorliegt, beabsichtige ich, das Phenylhydrazon des Isobutylaldehyds auf analoge Art zu behandeln.

Digitized by Google

Dimoleculares Isobutyrylameisensäureamid.

Das nach der Verseifung des rohen Cyanides durch Eiswasser gefällte Product wurde nach dem Trocknen, um etwa mitgefälltes einfaches Amid zu entfernen, mehrmals mit wenig Äther verrührt und von der ätherischen Lösung durch Filtriren getrennt. Proben des Productes zeigten keinen scharfen Schmelzpunkt. Bei 150° wurde die Substanz weich und war erst bei 168° vollkommen flüssig. Durch einmaliges Umkrystallisiren des Rohproductes aus heissem verdünntem Weingeist sank der Schmelzpunkt auf 155° und blieb erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel bei 148° constant. Die hiebei erhaltenen Krystalle schienen unter dem Mikroskop vollkommen gleichartig und bildeten farblose sechsseitige Blättchen.

Die Substanz ist in kaltem Wasser und Äther schwer, in Alkohol und heissem Wasser leicht löslich. Beim Erwärmen sublimirt sie nicht, sondern schmilzt endlich, vermuthlich unter Zersetzung, da die geschmolzene Substanz beim Erkalten nicht mehr erstarrt und nach Blausäure riecht. Von kalter Kalilauge wird sie allmälig gelöst, durch Ansäuern aber daraus nicht mehr gefällt.

Da die Substanz sich vollkommen analog verhielt wie das aus dem normalen Buttersäureanhydrid gewonnene dimoleculare Amid, so hielt ich die Bestimmung des Moleculargewichtes für überflüssig.

Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet erlitt die lufttrockene Substanz keinen Gewichtsverlust.

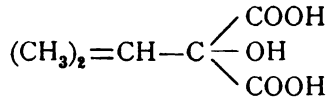
0·2825 *g* gaben 29·8 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 16·3° und 733 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_9O_2N$
N.....	11·82	12·17

Digitized by Google

Isopropyltartronsäure (2-Methyl-3, 4-Butanolsäure-3-Methylsäure)



Beim Versuche das dimoleculare Amid durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in die entsprechende Tartronsäure überzuführen, zeigte sich eine kaum wahrnehmbare Gasentwicklung. Die wenigen hiebei entweichenden Gasblasen trübten allerdings vorgelegtes Kalkwasser.

Ich konnte demnach hoffen, durch Verseifen mit Salzsäure schneller als dies mit alkoholischer Kalilauge erreichbar ist, zur gesuchten Säure zu gelangen und wandte folgendes Verfahren an.

Das reine dimoleculare Amid erwärmte ich mit Salzsäure vom specifischen Gewichte 1·1 fünf Stunden hindurch auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten schüttelte ich die nur wenig verdünnte klare Lösung unmittelbar wiederholt mit Äther aus. Die ätherischen Lösungen hinterliessen nach dem Trocknen mit geschmolzenem Chlorcalcium beim Abdestilliren des Äthers einen zunächst öligen Rückstand, der stark nach Isobuttersäure roch, nach eintägigem Stehen im offenen Gefässe aber zu langen, Eisblumen ähnlichen Krystallen erstarrte. Zur vollständigeren Entfernung der Isobuttersäure wurde der Rückstand in wenig Wasser gelöst und die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure und Kalk verdunstet.

Zur Reinigung wurde die Säure nach dem Neutralisiren durch Ammoniak mit Kupfersulfatlösung gefällt. Es entstand hiedurch ein voluminöser, zunächst amorpher Niederschlag, der nach Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure beim Erwärmen krystallinisch wurde und unter dem Mikroskop haarfeine Nadeln darstellte. Das Salz wurde abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen.

Ein Theil des krystallinischen Niederschlages wurde, um das Kupfersalz für die Elementaranalyse vollständig zu reinigen, durch Kochen mit starker Essigsäure gelöst. Da diese Lösung beim Erkalten das Salz nicht wiederum ausschied, so wurde die Essigsäure grösstentheils auf dem Wasserbade vertrieben

Digitized by Google

und das hiedurch ausgeschiedene Salz gesammelt und mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen. Die Analyse ergab, dass das Salz ein basisches war, welches nach dem Trocknen bei 100° noch ein Molekül Krystallwasser enthielt.

0·2553 *g* bei 100° getrocknetes Salz gab 0·2485 *g* Kohlendioxyd, 0·0856 *g* Wasser und 0·1098 *g* Kupferoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_7O_5Cu1^1/_2+H_2O$
C	26·5	26·47
H	3·72	3·31
Cu	35·2	34·91

Die Hauptmenge des krystallinischen Kupfersalzes wurde noch feucht in sehr verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung zur Gewinnung der freien Isopropyltartronsäure mehrmals mit Äther geschüttelt. Die mit Chlorcalcium getrockneten ätherischen Ausschüttelungen hinterliessen nach dem Abdestilliren des Äthers, das bei möglichst niederer Temperatur bewirkt wurde, die freie Säure zunächst noch flüssig. Beim Verdunsten der letzten Spuren des Äthers erstarrte aber der Rückstand vollständig zu einer geruchlosen Krystallmasse. Sie wurde in wenig Wasser gelöst und die Lösung nach dem Filtriren, zur Krystallisation, an einen warmen Ort gestellt.

So erhielt ich die Säure in Form von durchsichtigen Krystallkörnern, die unter dem Mikroskop meist abgerundete Flächen zeigten, sie schmelzen bei 149° unter gleichzeitiger stürmischer Gasentwicklung. Die lufttrockene Säure enthält kein Krystallwasser, sie erlitt im Vacuum über Schwefelsäure keinen wesentlichen Gewichtsverlust.

0·3161 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet gaben 0·5139 *g* Kohlendioxyd und 0·1761 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{10}O_5$
C.....	44·31	44·44
H	6·19	6·17

Digitized by Google

Silbersalz. Die mit Ammoniak neutralisirte Säurelösung gibt mit Silbernitrat sofort einen weissen amorphen Niederschlag, der nach gelindem Erwärmen oder bei tagelangem Stehen krystallinisch wird und unter dem Mikroskop betrachtet lange, zugespitzte Blättchen darstellt. Der krystallinische Niederschlag wurde auf einem gehärteten Filter gesammelt, mit kaltem Wasser bis zum Ausbleiben der Reaction auf Salpetersäure gewaschen und im Dunkeln an der Luft getrocknet. Das lufttrockene Salz ist wenig lichtempfindlich und bleibt auch beim Trocknen bei 100°, wodurch es nicht an Gewicht abnimmt, noch vollkommen weiss.

0·2964 *g* lufttrockenes Salz gab 0·2075 *g* Kohlendioxyd, 0·0590 *g* Wasser und 0·1701 *g* Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_8O_5Ag_2$
C	19·09	19·15
H	2·21	2·13
Ag	57·39	57·45

Die wässerige Lösung der freien Säure (1 Theil Säure in 10 Theilen der Lösung) gibt:

mit Kupfersulfatlösung (1 : 10) einen voluminösen amorphen Niederschlag, der beim Erwärmen krystallinisch wird, dabei aber gelatinös aussieht;

mit Kupferacetat (1 : 3) einen amorphen Niederschlag, der sich im überschüssigen Kupferacetat auflöst;

mit Bleiacetat (1 : 4) einen amorphen, in überschüssigem Bleiacetat löslichen Niederschlag. Der amorphe Bleiniederschlag bleibt auch nach dem Erwärmen amorph, wird aber krystallinisch, wenn man nach Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure zum Kochen erhitzt;

mit Baryumchlorid (1 : 5) entsteht auch nach längerer Zeit kein Niederschlag, nach Zusatz von wenig Ammoniak scheidet sich sofort ein amorpher Niederschlag ab, der nach einiger Zeit krystallinisch wird;

mit Silbernitrat entsteht ebenfalls erst nach theilweisem Neutralisiren mit Ammon ein bald krystallinischer Niederschlag, der auch in heissem Wasser schwer löslich ist.

Digitized by Google

α-Oxyisovaleriansäure (2-Methyl-3-Butanol-4-Säure) $(CH_3)_2 = CH—CH(OH)—COOH$.

Wird die lufttrockene Isopropyltartronsäure auf 150° also bis zu ihrem Schmelzpunkte erhitzt, so tritt ein vollständiger Zerfall in Kohlendioxyd und α-Oxyisovaleriansäure ein.

0·4394 *g* Isopropyltartronsäure gaben beim Erhitzen auf 150—155° im Luftstrome 0·1164 *g* Kohlendioxyd ab, das ist 26·49%, während nach der theoretischen Berechnung bei der vollständigen Spaltung in Kohlensäure und α-Oxyisovaleriansäure 27·1% Kohlendioxyd austreten sollten.

Zur Identificirung der α-Oxyisovaleriansäure wurde der zum Theil krystallinisch erstarrte Rückstand mit Barytwasser gekocht und der überschüssige Baryt durch Einleiten von Kohlensäure gefällt. Nach dem Einengen des Filtrates schied sich beim freiwilligen Verdunsten ein undeutlich krystallinisches Salz aus, das zwischen Papier abgepresst und endlich lufttrocken analysirt wurde.

Das Salz enthält lufttrocken nach dem Ergebnisse der Barytbestimmung 2 Moleküle Krystallwasser, von denen $1^1/_2$ Moleküle bei 100° entweichen, während der Rest selbst bei 170° noch nicht vollständig abgegeben wird. Beim Erhitzen auf 190° trat unter Bräunung eine Zersetzung des Salzes ein.

0·3246 *g* lufttrockenes Salz verloren bei 100° 0·0212 *g* Wasser und gaben 0·1850 *g* Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_5H_9O_3)_2Ba+2H_2O$
Krystallwasser....	6·53	$1^1/_2 H_2O$...	6·78
Ba.....	33·52		33·66

Aus dem Barytsalze wurde durch Fällung mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln des Filtrates die Säure aufgenommen, welche beim Verdunsten der vorher mit Chlorcalcium getrockneten, ätherischen Lösung schön krystallisirt zurückbleibt. Eine Probe des Rückstandes schmolz bei 82°. Nach dem Lösen in Wasser schieden sich beim Verdunsten tafelförmige Krystalle ab, deren Schmelzpunkt bei 83° lag.

Digitized by Google

Die Lösung des Barytsalzes schied mit Kupferacetat versetzt, nach einiger Zeit durchsichtige, hellgrüne Krystalle ab, die unter dem Mikroskop wohlausgebildete rechteckige Tafeln darstellten.

Diese Eigenschaften stimmen vollständig überein mit denen der α-Oxyisovaleriansäure.

Es erleidet somit auch diese Säure bei höherer Temperatur die für alle Tartronsäuren typische Zersetzung in Kohlendioxyd und eine Säure der Glycolsäurereihe.

Die vorliegende Untersuchung führte zu zwei neuen Gliedern der Tartronsäurereihe, die nun vom Anfangsgliede $C_3H_4O_5$ bis $C_6H_{10}O_5$, den beiden Propyltartronsäuren vollständig ist.[1] Von den noch höheren Homologen ist nur noch die Isobutyltartronsäure bekannt, welche Guthzeit[2] aus dem Isobutylchlormalonsäureester durch die Einwirkung von concentrirter Kalilauge erhielt.

Da die normale Valeriansäure und noch mehr ihr Anhydrid zu kostspielig sind und auch die Anhydride höherer Fettsäuren schwer zu gewinnen sind, so verlasse ich mit den vorliegenden Versuchen, aus dimolecularen Säurecyaniden Tartronsäuren zu gewinnen, das Gebiet der einbasischen Fettsäuren und beabsichtige demnächst Anhydride aromatischer Säuren und später noch Anhydride zweibasischer Säuren[3] überhaupt in analoger Weise zu prüfen.

Wenn schon an sich diese Spaltung der dimolecularen Säurecyanide als neue Methode zur Darstellung von Tartronsäuren werthvoll ist, so gewinnt sie noch dadurch erhöhte Bedeutung, dass sie einigen Aufschluss über die Constitution der dimolecularen Säurecyanide gewährt.

---

[1] Als Methyltartronsäure hat jedenfalls die zuerst von Schmöger dargestellte Isoäpfelsäure zu gelten; nicht aber die von Böttinger als Methyltartronsäure bezeichnete Verbindung, die nach den Untersuchungen von Dr. M. Pusch, Arch. d. Pharm., Bd. 232, S. 212 wahrscheinlich überhaupt keine Oxyisobernsteinsäure ist.

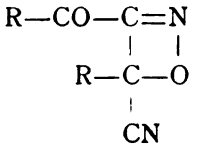
[2] Annalen der Chemie, Bd. 209, S. 237.

[3] Vielleicht gelingt es durch diese Reaction vom Anhydride der Bernsteinsäure und ihrer Homologen aus zu einer isomeren Citronensäure und deren höheren Homologen zu gelangen.

Digitized by Google

Herr Bouveault[1] bringt schon auf Grund der Tartronsäurebildung allein die dimolecularen Säurecyanide in nahe Beziehung zu den von ihm und Hanriot untersuchten, durch Ernst v. Meyer aber erst vollständig erforschten dimolecularen Alkylcyaniden.

Seine für die dimolecularen Säurecyanide aufgestellte Constitutionsformel lässt sie als Oxime eines α-Diketons erscheinen.



Diese Constitutionsformel lässt zwar die von mir aufgefundene Spaltung in Tartronsäuren und Fettsäuren erklären;[2] sie steht aber mit den anderen Eigenschaften der dimolecularen Säurecyanide nicht im Einklang; denn es fehlt den dimolecularen Säurecyaniden die für ein Monoxim eines α-Diketons charakteristische Eigenschaft, sich in Laugen mit gelber Farbe zu lösen.

Die dimolecularen Säurecyanide geben kein Dioxim, sie verbinden sich auch nicht mit Phenylhydrazin. Freies Phenylhydrazin bewirkt vielmehr, so wie jede andere Base eine Spaltung in Blausäure und das entsprechende Fettsäureradical, welches mit Phenylhydrazin fast in theoretischer Menge als Hydrazid abgeschieden wird.[3]

---

[1] Bull. Soc. Chim. (3), 9, 576–578.

[2] Die Chemiker-Zeitung, Jahrg. 1894, Nr. 79, S. 1513 referirt über einen von mir in der chemischen Section der 66. Naturforscherversammlung in Wien in Bezug auf diesen Gegenstand gehaltenen Vortrag, dass ich die Formel Bouveault's wegen der Tartronsäurebildung für unzulässig halte. Aber gewiss nicht deshalb, sondern wegen der oben folgenden Gründe hielt ich die Formel für unrichtig. Vide Tagblatt der Naturforscherversammlung Nr. 2, S. 77.

[3] Ausser den Versuchen über die Zersetzung der dimolecularen Cyanide durch Basen, welche ich gelegentlich der Untersuchung des Dipropionyldicyanides ausführte (Monatshefte für Chemie, Bd. 14, S. 123), studirte ich auch noch die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak. 0·9181 *g* Diacetyldicyanid wurde in absolutem Alkohol gelöst und dazu 0·1131 *g* NH_3 durch Hinzugiessen von titrirtem alkoholischem Ammoniak gebracht. Es entspricht dies 1 Molekül NH_3 gegenüber 1 Molekül $(CH_3-CO-CN)_2$. Nach längerer

Digitized by Google

Ferner wurde niemals bei der Verseifung mit Säuren unter den dabei entstandenen Salzen Hydroxylamin aufgefunden.

Von anderen denkbaren Constitutionsformeln sind auch jene ausgeschlossen, welche ein freies Hydroxyl supponiren. da weder Phosphortrichlorid, noch Acetylchlorid damit reagiren.

Diacetyldicyanid nämlich löst sich in beiden Flüssigkeiten beim Erwärmen, ohne Gasentwicklung, auf und krystallisirt beim Erkalten ohne Änderung des Aussehens und des Schmelzpunktes wieder aus.

Die dimolecularen Säurecyanide enthalten sämmtlichen Stickstoff noch als Cyan gebunden.[1] Beide Cyangruppen werden beim Vermischen einer ätherischen Lösung des Dicya-

---

Einwirkung wurde destillirt. Dabei ging zunächst Blausäure, Alkohol und unverändertes Diacetyldicyanid über, bis das Thermometer auf 215° stieg, von da an destillirte Acetamid, das durch seinen Geruch, Schmelzpunkt (nach dem Trocknen über Schwefelsäure) 81°, durch die Bildung von Essigsäure nach dem Erwärmen mit Schwefelsäure, durch die Bildung von Ammoniak beim Kochen mit Kali, endlich durch die Fähigkeit, frisch gefälltes Quecksilberoxyd zu lösen, sicher nachgewiesen wurde. Die Menge des Acetamides betrug 0·218 *g*, während obige Ammonmenge zur Bildung von 0·3932 *g* führen sollte. Da jedoch bei der Destillation ein Verlust an diesem flüchtigen Product unvermeidlich ist, so ist anzunehmen, dass alles Ammoniak nur zur Acetamidbildung verwendet wurde.

Die Reaction verlief daher nach der Gleichung

$$2(CH_3COCN)_2+2NH_3 = 2CH_3-CONH_2+2HCN+(CH_3-CO-CN)_2.$$

Bei einem anderen Versuche liess ich einen grossen Überschuss von Phenylhydrazin auf Diacetyldicyanid in ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur einwirken.

0·7937 *g* Diacetyldicyanid und 2·5 *g* Phenylhydrazin gaben nach mehrtägigem Stehen 1·432 *g* *s*-Acetylphenylhydrazin vom Schmelzpunkte 128·5°, während die Berechnung unter Annahme folgenden Processes 1·725 *g* *s*-Acetylphenylhydrazin verlangt.

$$(CH_3-CO-CN)_2+2C_6H_5-NHNH_2 = 2C_6H_5-NH-NHCOCH_3+2HCN.$$

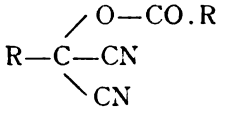
[1] Eine ätherische Lösung von 1·1867 *g* Diacetyldicyanid wurde mit 1·9261 *g* Ätzkali, durch Zufliessenlassen einer titrirten alkoholischen Kalilauge, vermischt; alsbald schied sich bei gewöhnlicher Temperatur Cyankalium ab, das nach eintägigem Stehen im verschlossenen Gefässe abfiltrirt, mit Äther gewaschen und nach der Lösung in Wasser mit Silbernitrat versetzt wurde. Die Menge des gewogenen Cyansilbers betrug 2·0394 *g*, während die Theorie bei vollständiger Abspaltung von Blausäure 2·305 *g* berechnen lässt.

Digitized by Google

nides mit alkoholischem Kali schon in der Kälte als Cyankalium abgespalten.

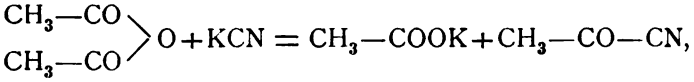
Der Zerfall des Diacetyldicyanides mit concentrirter Salzsäure in Essigsäure und Methyltartronsäure ist so vollständig, dass die Menge der freien Essigsäure, welche nach der Entfernung der Salzsäure mit Silbersulfat durch Destillation abgeschieden wurde, mehr als zwei Drittel der theoretischen Menge betrug, während anderseits an Methyltartronsäure 85% der berechneten Menge erhalten wurden.[1]

Die Resultate meiner Versuche führen zur Einsicht, dass die dimolecularen Säurecyanide Säureester eines vielleicht für sich nicht existenzfähigen Alkohols sind, welcher an seinem Endkohlenstoff neben dem Hydroxyl noch zwei Cyangruppen trägt.

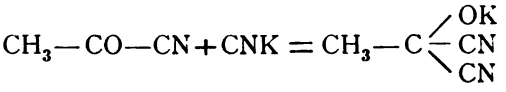


Durch Behandlung mit Schwefelsäure, die wenig mit Wasser verdünnt ist, werden, wie ich bei den Dibutyryldicyaniden fand, zuerst die Cyangruppen in die Carbamidogruppen verwandelt, und erst beim Kochen mit Säuren findet vollständige Verseifung unter gleichzeitiger Abspaltung der Fettsäure statt. Der Vorgang, durch welchen bei der Einwirkung von Cyankalium auf die Säureanhydride dimolecularе Cyanide obiger Constitution sich bilden, lässt sich durch folgende Reactionsgleichungen erklären.

In der ersten Phase bildet sich einfaches Acetylcyanid,



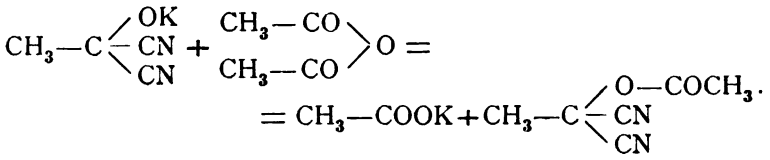
welches nach der Addition von Cyankalium nach der Gleichung:



wieder auf das Anhydrid nach folgender Gleichung wirkt:

[1] Monatshefte für Chemie, Bd. 13, S. 839.

Digitized by Google



Obige Constitutionsformel der dimolecularen Säurecyanide widerspricht allerdings der von Claus aufgestellten und noch in die neueste Auflage von Beilstein's geschätztem Handbuch aufgenommenen Regel, dass nicht mehr als eine Cyangruppe an dasselbe Kohlenstoffatom angelagert werden kann; dennoch halte ich diese Formel aufrecht, umsomehr als die Giltigkeit der von Claus aufgestellten Regel durch die Existenz des Malonitrils und des Amidomalonitrils ohnedies sehr in Frage gestellt ist.

Für die Giltigkeit der Formel spricht ferner der Umstand, dass die Säureester einzelner Cyanhydrine sich durch gute Krystallisationsfähigkeit auszeichnen; erst jüngst wurde in Weidel's Laboratorium von F. Pollak durch die Einwirkung von Blausäure auf Glyoxal ein Cyanhydrin — Mesoweinsäurenitril — erhalten, dessen Acetat gut krystallisirt.[1]

Die Beschaffung des Materiales zur vorstehenden und zu der ihr vorangegangenen Untersuchung[2] wurde mir durch eine Subvention von Seite der »Gesellschaft zur Förderung deutscher Wissenschaft, Kunst und Literatur in Böhmen« erleichtert, wofür ich gelegentlich der Publication dieser Abhandlung meinen ergebensten Dank ausdrücke.

[1] Monatshefte für Chemie, Bd. XV, S. 475.

[2] Monatshefte für Chemie, Bd. XIV, S. 120.

Digitized by Google

XXVII. SITZUNG VOM 13. DECEMBER 1894.

Der Secretär legt den 61. Band (Jahrgang 1894) der Denkschriften, ferner die aus denselben veranstaltete Collectiv-Ausgabe der Berichte der Commission für Erforschung des östlichen Mittelmeeres (III. Reise) vor.

Herr Prof. Dr. Anton Fritsch in Prag übermittelt die Pflichtexemplare des III. Heftes zum III. Bande (in der Reihe Heft XI) seines mit Unterstützung der kaiserlichen Akademie herausgegebenen Werkes: »Fauna der Gaskohle und der Kalksteine der Permformation Böhmens«. *Paleoniscidae.* I. (Mit Taf. 113—122.)

Das w. M. Herr Hofrath Prof. J. Wiesner übersendet eine Abhandlung von Dr. Julius Pohl, Privatdocent an der k. k. deutschen Universität in Prag: »Über Variationsweite der Oenothera Lamarckiana«.

Das w. M. Herr Prof. L. Pfaundler übersendet eine Abhandlung des Herrn Dr. P. Czermak in Graz: »Über die Temperaturvertheilung längs eines dünnen Drahtes, der von einem constanten Strome durchflossen wird«.

Das c. M. Herr Prof. Zd. H. Skraup übersendet folgende zwei Arbeiten aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz:

1. »Über die Affinität einiger Basen in alkoholischer Lösung«, von Prof. Zd. H. Skraup.
2. »Über das Cinchotenin«, von Dr. Florian Ratz.

Das c. M. Herr Prof. G. Goldschmiedt übersendet folgende zwei Arbeiten aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag:

Digitized by Google

1. »Über das Verhalten des äthylglycolsauren Kalkes bei der trockenen Destillation«, von Dr. Wilhelm Heinrich Gintl.
2. »Über ein Cyanid und eine Carbonsäure des Isochinolins«, von stud. phil. Berthold Jeiteles.

Der Secretär legt eine von Herrn Victor Lutschaunig, Professor der Schiffbaukunde an der k. k. Akademie für Handel und Nautik in Triest, eingesendete Abhandlung vor, betitelt: »Der Mittelpunkt des hydrostatischen Auftriebes«.

Das w. M. Herr Intendant Hofrath F. Ritter v. Hauer überreicht eine Abhandlung des c. M. Herrn Director Th. Fuchs in Wien: »Über die Natur und Entstehung der Stylolithen«.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. L. Boltzmann in Wien überreicht eine vorläufige Mittheilung über eine von ihm und Herrn G. H. Bryan ausgeführte Arbeit: »Über eine mechanische Analogie des Wärmegleichgewichtes zweier sich berührender Körper«.

Herr Dr. Carl Graf Attems in Wien überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: »Die Myriopoden Steiermarks«.

Schliesslich spricht Herr Vicepräsident Prof. E. Suess über den Mond und seine geologische Beschaffenheit.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Lutschaunig, V., Die Definitionen und Fundamentalsätze der Theorie des Gleichgewichtes schwimmender Körper. Eine kritische Besprechung der Stabilitätstheorie der Schiffe. (Mit 11 Tafeln.) Triest, 1894; 8°.

Digitized by Google

Über die Affinität einiger Basen in alkoholischer Lösung

von

Zd. H. Skraup.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

Es schien von Interesse, die Affinitätsgrösse einiger Basen bei homogenem Gleichgewichte in alkoholischer Lösung durch eine andere Methode als die Messung des Leitungsvermögens zu bestimmen, um diese Werthe mit jenen zu vergleichen, die durch Bestimmung des Leitungsvermögens in wässeriger Lösung sich ergeben haben.

Bei Ausschluss von Wasser ist die Wahl der Methode eine beschränkte. So ist z. B. die Einwirkung von Basen auf Ester allgemein nicht anwendbar, da nur Hydroxylbasen verseifend, Ammoniak nicht, sondern amidbildend wirken wird, tertiäre Basen gar nicht, primäre und secundäre schwierig angreifen werden u. s. f.

Es wurde eine optische Methode gewählt, die principiell allgemein anwendbar ist, aus practischen Gründen aber doch auch nicht immer zu Messungen verwendet werden kann. Sie fusst auf der bekannten Thatsache, dass optisch active Basen in alkoholischer Lösung im freien Zustande häufig ein anderes Drehungsvermögen besitzen, als in einer salzartigen Verbindung. Durch Ermittelung der Änderung am Drehungsvermögen, die eintritt, wenn man dem Salze eine andere optisch nicht active Base beimischt, lässt sich die Vertheilung zwischen activer und nicht activer Base feststellen und in einer Versuchsreihe mit verschiedenen Basen, auch deren relative Affinität.

Digitized by Google

Da nur in wenig Fällen sich die Anforderungen erfüllen, dass active und inactive Base, actives und nichtactives Salz in Alkohol (geschweige denn Äther, Benzol) so weit löslich sind, dass genügende Winkelunterschiede bei reinem activen Salze und Mischung von diesem mit Basen eintreten können, ist, wie angedeutet, diese Methode nur mit einigen Alkaloiden durchführbar.

Ein solches ist das Cinchonidin, von welchem Schuster[1] gefunden hat, dass es sich bei 18°5 in ungefähr der 25fachen Menge Alkohol, also relativ leicht löst, dass es bei einer Concentration von 3·6 und einer Rohrlänge von $l = 5$ eine Ablenkung von 19·216 zeigt, die äquivalente Menge des weit leichter löslichen jodwasserstoffsauren Salzes aber von 16°261, also Bedingungen möglich sind, die einen Winkelunterschied von 2·955 zulassen, der mit Rücksicht auf die gesteigerte Genauigkeit der neueren Polarimeter, wie das von Lippich, hinreicht.

Die erhoffte Genauigkeit ist nun durch einige Umstände unerwartet eingeschränkt worden.

Das Material, das bei den folgenden Versuchen in Verwendung kam, wurde in derselben Weise wie bei Schuster aus mehrfach umkrystallisirtem salzsaurem Cinchonidin ($C_{19}H_{22}N_{20}.HCl + H_2O$) dargestellt. Dass dieselbe Substanz vorlag, geht daraus hervor, dass die Löslichkeit des salzsauren Salzes dieselbe ist, wie die des Schuster'schen Präparates, und dass die freie Base in alkoholischer Lösung auch ganz dasselbe Drehungsvermögen zeigt, wie es Schuster angegeben hat.

Nichtsdestoweniger erwies sich das Drehungsvermögen des Jodhydrates immer anders, und zwar grösser als Schuster angibt, und war überdies bei verschiedenen Präparaten auch ungleich. Schuster hatte (im Winter) bei 18·5 gearbeitet, die diesmaligen Messungen (im Sommer) wurden bei 25° vorgenommen; es war aber leicht nachzuweisen, dass dieser Temperaturunterschied von keinem messbaren Einfluss ist.

Für $l = 3$ und Concentration (auf Alkaloid berechnet) $c = 3·6$ fand ich die Ablenkung im Minimum mit 9°9525, im

[1] Monatshefte 1893, S. 573.

Digitized by Google

Maximum mit 10°2945. Unter sieben Fällen war sie viermal kleiner wie 10.

In allen Fällen war der Krystallwasser- und Jodgehalt der Theorie entsprechend und qualitativ die Abwesenheit von Chlor nachweisbar.

Worauf also diese recht bedeutenden Differenzen zurückzuführen sind, kann nicht entschieden werden. Es sei noch erwähnt, dass besondere Versuche zeigten, dass bei ein und demselben Präparat ein Unterschied im Drehungsvermögen nicht zu beobachten ist, je nachdem es kalt oder heiss in Alkohol gelöst, die Ablesung gleich oder nach 12—24 Stunden vorgenommen wird.

Dafür liess sich feststellen, dass ein und dasselbe Präparat, trotzdem es in einem sehr gut verschlossenen Gefäss und im Dunkeln aufbewahrt war, mit der Zeit sein Drehungsvermögen vermehrte.

Schuster hatte für das von ihm benützte Präparat für $l = 5$ und der Concentration $c = 5 \cdot 3878$ anfänglich eine Ablenkung von 16·261 gefunden, nach 5 Monaten aber 16·638; nach einem Jahre fand ich in dem Präparate, das, wie die Analyse zeigte, weder im Wasser noch im Jodgehalt irgend eine Änderung erfahren hatte, unter denselben Bedingungen eine Ablenkung von 17·0791.

Die Differenzen sind jedenfalls viel grösser, als dass man sie Versuchsfehlern zuschreiben könnte.

In Folge des Umstandes, dass das Drehungsvermögen des jodwasserstoffsauren Salzes nicht ganz constant ist, wurde derart verfahren, dass für jede einzelne der unten angeführten Bestimmungen seine alkoholische Lösung (und zwar bei 25°) frisch bereitet und aliquote Antheile mit Alkohol, respective mit alkoholischen Lösungen der Zusätze auf das bestimmte Volum gebracht und von allen Mischungen, also auch der Lösung von reinem Jodhydrat in Alkohol die Drehung ermittelt wurde.

Der Alkohol, der bei den beschriebenen Messungen in Anwendung kam, besass bei 17·5 ein specifisches Gewicht von $0 \cdot 7920 = 99 \cdot 4\%$, nach Beendigung der Arbeit bei 20° ein specifisches Gewicht von $0 \cdot 795 = 98 \cdot 6\%$.

Digitized by Google

Da die Zunahme im Drehungsvermögen des Salzes erst im Laufe der Arbeit beobachtet wurde, wäre es nicht unmöglich, dass sie auf eine Abnahme der Stärke des Alkohols zurückzuführen ist.

In allen Fällen wurde 8·9753 *g* Jodhydrat mit Alkohol auf 100 cm^3 gebracht. Je 30 cm^3 wurden entweder mit Alkohol allein oder unter Zusatz der alkoholischen Lösungen der Basen auf 50 cm^3 verdünnt und dann im 300 *mm*-Rohr die Ablenkung bestimmt. Die alkoholischen Lösungen der Basen waren entweder halb- oder ganznormal. 3·06 cm^3 $^1/_2$ N entsprach einem Zusatz von $^1/_4$, 6·12 cm^3 einem Zusatz von $^1/_2$ Mol. u. s. f.

Die Temperatur, bei welcher die Lösungen bereitet, gemischt und dann polarimetrisch untersucht wurden, war stets 25°.

Es wurde sehr häufig festgestellt, dass die Drehung von dem Druck der Verschlussplatten unabhängig ist und dass sie sich beim Stehen der Lösungen bis zu 18 Stunden nicht änderte.

Die Drehung der Base für die äquivalente Concentration und dieselbe Rohrlänge wurde mit 11·5730 bestimmt und in Rechnung gezogen.

Ammoniak.

		Drehungszunahme nach Zusatz von
Drehung des Salzes.	9°9525	
Zusatz von 3·06 cm^3 $^1/_2$ N ...	10·1290	$^1/_4$ Mol. = 0·1765
» » 6·12 $^1/_2$ » ...	10·4135	$^1/_2$ » = 0·4610
Drehung des Salzes.....	9·9905	
Zusatz von 9·18 cm^3 $^1/_2$ N ...	10·793	$^3/_4$ » = 0·8025
Drehung des Salzes.....	9·9875	
Zusatz von 6·12 cm^3 N.....	11·039	1 » = 1·0515
» » 12·24 N.....	11·404	2 » = 1·4165

Methylamin.

		Drehungszunahme nach Zusatz von
Drehung des Salzes.....	10·1795	
Zusatz von 3·06 cm^3 $^1/_2$ N ...	10·422	$^1/_4$ Mol. = 0·2425
» » 6·12 $^1/_2$ » ...	10·7745	$^1/_2$ » = 0·5950

Digitized by Google

			Drehungszunahme nach Zusatz von
Drehung des Salzes.....		10·2945	
Zusatz von	9·18 *cm*³	½ N...	11·0660	¾ Mol. = 0·7715
»	12·24	½ » ...	11·3195	1 » = 1·0250

Mehr Methylamin konnte nicht zugefügt werden, weil dann fast momentan jodwasserstoffsaures Salz auskrystallisirte; aus demselben Grunde ist auch bei den folgenden Basen nie mehr als 1 Mol. derselben zugemischt worden.

Trimethylamin.

			Drehungszunahme nach Zusatz von
Drehung des Salzes.....		9°9735	
Zusatz von	3·06 *cm*³	½ N ...	10·2385	¼ Mol. = 0·2650
»	6·12	½ » ...	10·4715	½ » = 0·4980
Drehung des Salzes.....		10·0175	
Zusatz von	9·18 *cm*³	½ N ...	10·6705	¾ » = 0·6530
»	6·12	N.....	10·7655	1 » = 0·7480

Benzylamin.

			Drehungszunahme nach Zusatz von
Drehung des Salzes.....		9·9905	
Zusatz von	3·06 *cm*³	½ N ...	10·2190	¼ Mol. = 0·2295
»	6·12	½ » ...	10·5290	½ » = 0·5384
»	9·18	½ » ...	10·7485	¾ » = 0·7585
»	12·24	½ » ...	10·9850	1 » = 0·9945

Die beobachteten Veränderungen im Drehungsvermögen des Salzes, die durch Beimischung der Basen eintreten, lassen sich nicht ohneweiters in Rechnung ziehen, da die Änderung nicht bloss daher kommt, dass ein Theil des Cinchonidinsalzes Säure an die Base abgibt und die äquivalente Menge Cinchonidin frei wird.

So wird die Drehung des jodwasserstoffsauren Cinchonidins durch das gebildete jodwasserstoffsaure Salz der inactiven Base herabgedrückt.

Digitized by Google

0·9753 *g* JH. Cinchonidin mit Alkohol auf 100 cm^3 gebracht, je 30 cm^3 mit *a*: 0·7125 *g* Jodwasserstoff. Benzylamin, beziehungsweise *b*: 0·4836 *g* JH. Methylamin, beziehungsweise *c*: 0·4442 *g* JH. NH_3, d. i. für 1 Mol. Cinchonidinsalz $^1/_2$ Mol des anderen Salzes, *d* nur mit Alkohol auf 50 cm^3 gebracht, zeigten die Ablenkungen:

$$a = 11{\cdot}8315$$
$$b = 11{\cdot}8685$$
$$c = 11{\cdot}8415$$
$$d = 12{\cdot}3451.$$

Die Erniedrigung ist bei

$$a = 0{\cdot}5136$$
$$b = 0{\cdot}4766$$
$$c = 0{\cdot}5036,$$

also in allen Fällen sehr beträchtlich und von einander wenig verschieden.

Gleichfalls beeinflusst wird die Drehung des Jodhydrates, welches nach Zufügung der nichtactiven Base unzersetzt blieb von dem in Freiheit gesetzten Cinchonidin, und zwar tritt hier keine Verminderung, sondern eine Erhöhung der Drehung ein.

1·8 *g* Cinchonidin und 2·6926 *g* JH. Cinchonidin, also äquivalente Mengen, wurden je in 50 cm^3 Alkohol gelöst.

Je 20 cm^3 gemischt (A) zeigten eine Drehung von . . . . 11·133 [1]

10 cm^3 A mit 10 cm^3 Lösung der Base zeigten eine Drehung von . . . . . 11·501

10 cm^3 A mit 10 cm^3 Lösung des Salzes zeigten eine Drehung von . . . . . 10·782

[1] Diese Ablesungen wurden wegen Mangel an Substanz, beziehungsweise an Lösung derart ausgeführt, dass in das Rohr zur Aufnahme der Flüssigkeit ein enges Glasrohr eingelegt wurde. Wegen Reflexen sind die Einstellungen wenig genau. Um diesen Fehler einigermassen zu compensiren, habe ich unter denselben Umständen die Drehung der Lösungen von Base und reinem Salz ermittelt und die so gefundenen Werthe 11·620 und 10·319 zur Berechnung des Mittels verwendet.

Digitized by Google

Als Mittel hätten sich für die Drehungen berechnet:

10·969,
11·295,
10·644.

Ohne merklichen Einfluss dagegen ist die freibleibende inactive Base auf die Drehung des freiwerdenden Cinchonidins.

Je 1·800 *g* Base mit Alkohol und je *a)* $^1/_2$ Mol. Methylamin, beziehungsweise *b)* Benzylamin 6·12 cm^3 der $^1/_2$ N-Lösung auf 50 cm^3 gebracht, drehten

a .....11·5985
b .....11·5640.

Die unvermischte Base dreht 11·573, die Differenzen sind also sehr gering.

Bei Verwerthung der beobachteten Grössen habe ich Gelegenheit gehabt, mich mit Herrn Svante Arrhenius zu berathen. Herr Arrhenius hat mich nicht nur dadurch zum Danke verpflichtet, sondern mich auch mit der rechnerischen Ermittelung aller *x* Werthe überrascht. Da somit Herrn Arrhenius fast die ganze rechnerische Arbeit zugefallen ist, er aber ablehnte, mit mir gemeinschaftlich zu veröffentlichen, glaubte ich seinen Antheil dadurch besonders zum Ausdruck bringen zu sollen, dass ich den theoretischen Theil in der Fassung bringe, die Herr Arrhenius über mein Ersuchen zu treffen die Güte hatte:

»Zur Berechnung der Versuche ist es nöthig, das Drehungsvermögen von den reagirenden Körpern zu kennen. Bekanntlich ist das Drehungsvermögen einer gelösten Substanz auch von den in demselben Lösungsmittel anwesenden anderen Körpern abhängig. Es gilt daher zu ermitteln, wie gross das Drehungsvermögen von Cinchonidin, respective von Cinchonidinjodhydrat ist, bei Anwesenheit von den anderen bei diesen Versuchen vorkommenden Körpern.

Was erst das Cinchonidin betrifft, so ändert sich sein moleculares Drehungsvermögen nach Schuster sehr wen g mit der Concentration. Es übt demnach die Anwesenheit von

Digitized by Google

mehreren Molekeln Cinchonidin keinen nennenswerthen Einfluss auf das Drehungsvermögen einer Cinchonidinmolekel aus.

Nachdem Cinchonidin nicht in seinem Drehungsvermögen von gleichartigen Molekeln beeinflusst wird, so ist es wahrscheinlich, dass Molekeln anderer Art auch keinen merklichen Einfluss auf das Drehungsvermögen der Cinchonidin-Molekeln ausüben. Directe Versuche über das Drehungsvermögen von Cinchonidin bei Anwesenheit von Methyl- und Benzylamin ergaben auch dieses Resultat.

Demnach ist es auch sehr wahrscheinlich, dass Cinchonidin in seiner Drehung nicht nennenswerth von Cinchonidinjodhydrat-Molekeln beeinflusst wird.

Ganz anders ist das Verhältniss mit dem Cinchonidinjodhydrat selbst. Sein moleculares Drehungsvermögen ändert sich recht erheblich mit der Concentration, wie folgende Ziffern von Schuster erkennen lassen.

Moleculares Drehungsvermögen von Lösungen der Concentration:

0·5 ..... 10·416[1]
1 ..... 9·756
2 ..... 9·034

Das moleculare Drehungsvermögen sinkt also mit steigender Concentration, d. h. eine Cinchonidinjodhydrat-Molekel vermindert das Drehungsvermögen einer anderen im selben Lösungsmittel befindlichen ähnlichen Molekel.

In derselben Weise erniedrigen fremde Molekeln das Drehungsvermögen des Cinchonidinjodhydrats, wie die oben angeführten Versuche mit Zusätzen von Jodammonium, Methylaminjodhydrat und Benzylaminjodhydrat zeigen. Der Einfluss dieser Salze ist innerhalb der Versuchsfehler gleich gross und wenn S die Salzmenge darstellt, ist das moleculare Drehungsvermögen des Cinchonidinjodhydrats

$$[D]_s = [D]_0 - 1 \cdot 02\, S,$$

[1] Umgerechnet von einer Rohrlänge von 500 *mm*, die Schuster angewendet hat, auf die von 300 *mm*, die bei den hier ausgeführten Messungen diente.

Digitized by Google

worin $[D]_s$, respective $[D]_0$ das moleculare Drehungsvermögen bei der Anwesenheit von der Menge S, beziehungsweise ohne Salzzusatz repräsentiren.

Auch das Cinchonidin erniedrigt das moleculare Drehungsvermögen von Cinchonidinjodhydrat. Während D für 0·5 Salz gleich 5·51 gefunden wurde, so war D für 0·5 Salz+0·5 Base 11·13 (Versuch S. 780). Davon kommen 5·79 auf das Cinchonidin, von dem es angenommen wird, dass es nicht von dem anwesenden Salz beeinflusst wird. Also erübrigt für das Salz $11·13-5·79=5·34$. Eine Salzlösung der Concentration 1 hat $[D]=10·32$. Wird die Hälfte des Salzes durch Cinchonidin ersetzt, so steigt $[D]$ auf den Werth $2\times 5·34=10·68$. Unter Annahme von Proportionalität der Wirkung mit der einwirkenden Menge wird folglich das moleculare Drehungsvermögen des Jodhydrats, wenn die Gesammtmenge von Jodhydrat und Base gleich 1 ist, und die Menge von Basis gleich x ist,

$$[D]_x = [D_0] + \frac{x}{0·5} .0·36 = D_0 + x.0·72.$$

Da die Einwirkung des Salzes von derjenigen der Basis bei so geringen einwirkenden Mengen wohl unabhängig ist und bei den oben angeführten Gleichgewichtsversuchen immer die Menge (x) des gebildeten Cinchonidins derjenigen des anwesenden Neutralsalzes (S) gleich ist, so wird das moleculare Drehungsvermögen von Cinchonidinjodhydrat bei Anwesenheit von x Molekeln freiem Cinchonidin und ebensoviel fremdem Neutralsalz

$$[D]_x = [D]_0 + x.0·72 - x.1·02 = D_0 - 0·3x. \qquad (1)$$

Ausserdem kommt bei den obenstehenden Versuchen etwas fremde Basis (NH_3 etc.) in der Lösung vor. Diese Basis kann auch seinen Einfluss auf das moleculare Drehungsvermögen des Cinchonidinsalzes ausüben; aber da es theils unmöglich ist, diesen Einfluss direct zu ermitteln, theils die Menge von freier Basis im Allgemeinen, wegen des beinahe vollkommenen Umsatzes mit dem Cinchonidinsalz, sehr gering ist, so wurde keine Correction des molecularen Drehungsver-

Digitized by Google

mögens in Bezug auf die anwesende Menge freier fremder Basis eingeführt.

Es wurde folglich bei der Berechnung der Versuche das moleculare Drehungsvermögen des Cinchonidinsalzes der Formel (1) entsprechend angenommen. Für das moleculare Drehungsvermögen des freien Cinchonidins wurde $[D] = 11{\cdot}57$, für $[D]_0$ des Cinchonidinsalzes der umittelbar bei jeden Versuch ermittelte Werth, welcher mit der Zeit langsam zunahm. Als Beispiel der Rechnung führe ich den Versuch mit 1 Cinchonidinsalz mit 0·75 NH_3 gemischt an. Angenommen es haben sich x Theile des Cinchonidinsalzes zu NH_4J und freiem Cinchonidin umgesetzt, so sind $(1-x)$ Theile des Salzes unverändert geblieben, und es ist das Drehungsvermögen des anwesenden Cinchonidins gleich $x.11{\cdot}57$ und dasjenige des Cinchonidinsalzes, da $[D]_0$ gleich 9·99 gefunden wurde, $(1-x)(9{\cdot}99-0{\cdot}3x)$. Das gesammte Drehungsvermögen ist nun die Summe von diesen beiden und ist durch directen Versuch gleich 10·79 gefunden. Folglich ist

$$11{\cdot}57x+(1-x)(9{\cdot}99-0{\cdot}3x) = 10{\cdot}79,$$

woraus $x = 0{\cdot}55$ hervorgeht.

In ähnlicher Weise sind alle die angeführten Versuche berechnet worden, und die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

1 Cinchonidinjodhydrat	+0·25 NH_3	$x = 0{\cdot}13$
»	+0·5 »	0·32
»	+0·75 »	0·55
»	+1 »	0·70
»	+2 »	0·90
»	+0·25 CH_3NH_2	0·21
»	+0·5 »	0·48
»	+0·75 »	0·66
»	+1 »	0·835
»	+0·25 $(CH_3)_3N$	0·20
»	+0·5 »	0·36
»	+0·75 »	0·47
»	+1 »	0·54

Digitized by Google

1 Cinchonidinjodhydrat	+0·25	$(C_6H_5)CH_2NH_2$	$x = 0·17$
»	+0·5	»	0·39
»	+0·75	»	0·52
»	+1	»	0·67.

Hieraus ist es ersichtlich, dass Methylamin weitaus die stärkste von den angewandten Basen ist; bedeutend schwächer ist Ammoniak, welchem das Benzylamin nahe kommt, welches wiederum nicht unbedeutend stärker ist, als das Trimethylamin. Trimethylamin ist etwas stärker als Cinchonidin.

Mit Hilfe des Guldberg-Waage'schen Gesetzes kann man die relative Stärke der Basen aus diesen Daten berechnen. Beispielsweise aus dem oben angeführten Versuche mit 0·75 NH_3 + 1 Cinchonidinjodhydrat, welches sich zu 55% umsetzt, erhält man die im Gleichgewichtszustande anwesenden Mengen:

0·55 Cinchonidin
0·55 NH_4J
0·20 NH_3 (= 0·75—0·55)
0·45 Cinchonidinjodhydrat (= 1·00—0·55)

und, wenn K die Stärke des Ammoniaks, ausgedrückt in der Stärke des Cinchonidins als Einheit, bedeutet, so lautet die Gleichgewichtsgleichung:

$$0·55.0·55 = K.0·20.0·45,$$

woraus $K = 3·35$ kommt.

In dieser Weise wurde gefunden

		Menge Basis			
		0·5	0·75	1·0	2·0
Für Ammoniak	K.....	—	3·35	5·44	7·35
» Methylamin	K.....	22·1	14·2	25·6	—
» Trimethylamin	K.....	1·45	1·49	1·38	—
» Benzylamin	K.....	2·27	2·44	4·12	—

Wie man daraus ersieht, erhält man keine constanten Werthe für K. Aber eine nähere Prüfung zeigt auch, dass ein nur sehr geringer Fehler in dem Werth von x eine grosse

Digitized by Google

Änderung in dem K-Werth herbeiführt. So z. B. braucht man in dem zweiten Falle des Methylamins x nur von 0·66 auf 0·69 zu ändern, um die Constante K von dem Werth 14·2 auf 25·6 hinauf zu treiben. Und ein Fehler von drei Procent in der beobachteten Menge von freigewordenem Cinchonidin ist bei den schwierigen Versuchen wohl denkbar. Die Versuche mit geringen Mengen zugesetzter fremder Basis sind aus leicht einzusehenden Gründen nicht gut für die Rechnung von K verwendbar. Sie geben alle zu niedrige Werthe von K. Dies hängt wahrscheinlich von dem Umstande ab, dass in der Formel (1) der Coëfficient (0·3) des x zufolge von Versuchsfehlern etwas zu gering ausgefallen ist.

Wenn man ein Mittel aus den obenstehenden K-Werthen nimmt, so erhält man folgende relative Stärken der Basen in alkoholischer Lösung.

		Stärke in wässeriger Lösung (Bredig)
Cinchonidin	1	
Trimethylamin	1·4	0·0074
Benzylamin	3	0·0025
Ammoniak	5	0·0023
Methylamin	21	0·050

Es ist also die Reihenfolge der Stärke nicht genau dieselbe in wässeriger und in alkoholischer Lösung, wie die nebengeschriebenen Werthe der Dissociationsconstante in Wasser zeigen. Eigentlich ist es Trimethylamin, welches aus der Reihe schlägt. Dass Cinchonidin auch in wässeriger Lösung viel schwächer als Ammoniak ist, davon habe ich mich durch Versuche mit 20%igen alkoholischen Lösungen überzeugt.

Die oben stehenden Mittelwerthe der relativen Stärke der untersuchten Basen dürften um nicht mehr als etwa 25% unsicher sein, was nicht besonders ins Gewicht fällt, da auch die nach anderen Methoden ermittelten Werthe von K häufig eben so grosse Fehler aufweisen.

Digitized by Google

Über das Cinchotenin[1]

von

Dr. **Florian Ratz.**

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

Zur Darstellung des Ausgangsmateriales wurde dreimal umkrystallisirtes Cinchoninbisulfat mit vierprocentiger Permanganatlösung oxydirt, wobei die Temperatur stets unter 8° gehalten wurde, und aus den Oxydationsflüssigkeiten nach der von Skraup[2] vorgeschlagenen Methode das Cinchotenin abgeschieden. Die Reinigung der anfangs sehr stark gefärbt ausfallenden Base ist bei Arbeiten in grösserem Massstabe etwas umständlich. Selbst durch wiederholtes Umkrystallisiren sowohl aus neutraler, wie auch aus schwach schwefelsaurer oder ammoniakalischer Lösung erhält man das Cinchotenin zwar in gut ausgebildeten, aber stets gelbbraun gefärbten Nadeln.

Wenn es sich, unbekümmert um grössere Verluste, um rasche Beschaffung ganz reinen Cinchotenins handelt, ist eine partielle Oxydation mit Kaliumpermanganat zur Reinigung zu empfehlen. Das Cinchotenin wird zu diesem Behufe in der gerade nöthigen Menge heissen Wassers unter Zusatz von etwas Schwefelsäure gelöst und in die kochende Flüssigkeit solange Permanganat eingetröpfelt, bis eine filtrirte Probe zeigt, dass in der Entfärbung ein Stillstand eingetreten ist. Das aus dem Filtrat auskrystallisirende Product ist entweder sofort, oder doch nach einmaliger Wiederholung dieser Operation rein weiss. Umständlicher, jedoch mit der relativ besten Ausbeute ver-

[1] Die Untersuchung war im Wesentlichen im Juli 1893, wo sie als Dissertation gedruckt wurde, vollendet.

[2] Skraup: Ann. 197.

Digitized by Google

bunden, ist die Entfärbung der siedendheissen, wässerigen Lösung durch Blutkohle, welche aber, wenn man ein völlig reines Product erlangen will, wiederholt angewendet werden muss.

Ätherificirung des Cinchotenin.

Ich versuchte zunächst eine Ätherificirung des Cinchotenin dadurch herbeizuführen, dass ich auf die Natriumverbindung desselben Jodäthyl einwirken liess. Zu diesem Behufe wurden 2 *g* bei 110° getrockneten Cinchotenin in absolutem Alkohol aufgeschlämmt und die äquivalente in 10 cm^3 Alkohol gelöste Menge frisch bereiteten Natriumäthylats hinzugefügt, wobei das Cinchotenin sofort in Lösung gieng. Hierauf wurde innerhalb einer Stunde die entsprechende Menge Jodäthyl in 50 cm^3 Alkohol gelöst, unter Kühlung zugetröpfelt und nun durch eine Stunde am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Da keine Abscheidung erfolgte, wurde der Alkohol im trockenen Kohlensäurestrom bis auf 10 cm^3 abdestillirt. Das Destillat enthielt reichlich Jodäthyl. Während des Eindampfens bildete sich ein geringer aus Na_2CO_3 bestehender Niederschlag. Das Filtrat, mit H_2O verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt, gab an diesen geringe Mengen einer Substanz ab, die aus siedendem Äther umkrystallisirt constant bei 210° schmolz, in absolutem Alkohol leicht, in Wasser sehr schwierig, in verdünnter, kalter Kalilauge unlöslich war und nach allen ihren Eigenschaften identisch ist mit dem unten beschriebenen Äthylcinchotenin.

Ätherification erfolgt unter diesen Bedingungen sehr untergeordnet, indem nur etwa 7 % des Ausgangsmaterials in Äthylcinchotenin übergeführt werden. Viel günstigere Ausbeuten ergibt die Ätherification mit Salzsäure, welche Methode bekanntlich im Allgemeinen nur bei Säuren zum Ziele führt.

Einwirkung von Salzsäure und Alkohol.

5 *g* lufttrockenes Cinchotenin wurden mit 50 cm^3 absolutem Alkohol aufgeschlämmt und trockenes Chlorwasserstoffgas bis zur völligen Sättigung unter Kühlung eingeleitet, hierauf am Rückflusskühler während $^3/_4$ Stunden zum Sieden erhitzt und nun abermals unter Kühlung mit ClH gesättigt. Es wurde nun

Digitized by Google

im Vacuum der Alkohol möglichst abdestillirt, die in grosser Menge abgeschiedenen Krystalle abgesaugt, mit absolutem Alkohol nachgewaschen und im Vacuum über H_2SO_4 getrocknet. Die Ausbeute nähert sich der theoretischen. Der erhaltene Körper ist stark Cl-hältig, sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol, in verdünntem correspondirend mit seinem Wassergehalt. Aus der alkoholischen Lösung wird der Körper durch Äther vollständig ausgefällt. Er zeigt einen Zersetzungspunkt von 231—232°.

Behufs Analyse wurde der Körper wiederholt aus 80procentigem Alkohol umkrystallisirt, bis er sich völlig farblos löste. Von der im Vacuum über Schwefelsäure sehr bald constant gewordenen Substanz lieferten

I. 0·1349 *g* 0·2173 *g* AgCl.

II. 0·3644 *g* 22·7 *cm*³ N bei 15·8° und 718·6 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{18}H_{19}(C_2H_5)N_2O_3 . 2HCl$
Cl.....	17·02	—	17·17
N	—	6·88	6·80

Hienach würde also eine glatte Ätherification unter Bildung des zweifach salzsauren Äthylcinchotenins stattgefunden haben.

Der Äthyläther.

Aus der wässerigen Lösung der salzsauren Verbindung scheiden Alkalien den freien Äther je nach der Construction in weissen Flocken oder feinen Nädelchen ab. Er ist in absolutem Alkohol sehr leicht löslich, in verdünntem nach Massgabe seines Alkoholgehaltes, in heissem Wasser schwierig, in kaltem so gut wie unlöslich. Beim Kochen der wässerigen Lösung tritt nicht sofortige Verseifung ein, und es scheidet sich der Äther nach dem Erkalten grösstentheils wieder ab. Kalte, verdünnte, wässerige Kalilauge bleibt ohne Einwirkung; wohl aber tritt beim Kochen mit derselben rasch Verseifung ein und die klare Lösung scheidet nunmehr, mit Kohlensäure abgesättigt, rückgebildetes Cinchotenin ab, welches durch seinen Schmelzpunkt von 198°

Digitized by Google

und durch seine leichte Löslichkeit in Alkalien identificirt wurde. In Äther ist die Base leichter löslich als in Wasser, jedoch schwieriger als in Alkohol. Siedendes Aceton nimmt nur $^1/_2$ % auf, in Benzol gehen nur sehr geringe Spuren über. Bei 210·5° schmilzt das Äthylcinchotenin glatt und ohne Zersetzung.

Es zeigte sich, dass bei der Ätherification mittels Salzsäure ausser dem Chlorhydrat des Äthers noch ein anderer Cl stärker gebunden enthaltender Körper entsteht, dem kohlensaure Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur das Cl nicht zu entziehen vermögen. Ein mit Sodalösung abgeschiedenes und aus siedendem Äther umkrystallisirtes Product lieferte, über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet:

I. 0·2856 *g* Substanz 0·7103 *g* CO_2 und 0·1843 *g* H_2O.
II. 0·2645 *g* Substanz 0·6576 *g* CO_2 und 0·1689 *g* H_2O.
III. 0·3618 *g* Substanz 26.0 *cm*³ N bei 15·5° und 732·7 *mm*.
IV. 0·2576 *g* Substanz 0·0301 Ag Cl.

Bei 105° verloren im Luftbade:

0·2819 *g* Substanz 0·0032 *g* H_2O = 1·14 % und blieb hierauf auch bei 125° das Gewicht constant.

In 100 Theilen auf H_2O freie Substanz bezogen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{18}H_{19}(C_2H_5)N_2O_3$
	I.	II.	III.	IV.	
C.....	68·61	68·59	—	—	70·56
H.....	7·25	7·18	—	—	7·08
N..	—	—	8·12	—	8·26
Cl	—	—	—	2·92	

Versuche, den Äther durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünnt alkoholischer Lösung und durch Ausfällen aus der absolut alkoholischen Lösung mit Wasser oder Äther zu reinigen, waren erfolglos. In allen Fällen wurden Fractionen erhalten, die sich in ihrem Schmelzpunkte und Chlorgehalt fast nicht von der ursprünglichen Substanz unterschieden.

Die Bildung des fraglichen chlorhältigen Körpers scheint durch eine längere Einwirkungsdauer der Salzsäure begünstigt zu werden. Als nämlich bei einer neuen Darstellung nach erreichter Sättigung mit ClH die Reactionsmasse am Rückflusskühler nur solange erhitzt wurde, als noch eine Ausscheidung

Digitized by Google

erfolgte, resultirte mit Sodalösung ein viel weniger Chlor hältiges Product. Die Analyse der wasserfreien Substanz ergab:

I. 0·2780 *g* Substanz lieferten 0·7082 *g* CO_2 0·1757 *g* H_2O.
II. 0·3670 *g* Substanz lieferten 27·0 *cm*³ N bei 15·4° 733·3 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{19}(_2C_2H_5)N_2O_3$
	I.	II.	
C	69·68	—	70·56
H	7·02	—	7·08
N	—	8·32	8·26

Aus dem bei der gleichen Darstellung erhaltenen Chlorhydrat konnte der reine Äther in der Weise abgeschieden werden, dass die wässerige Lösung desselben in die kalte, das Doppelte der berechneten Menge KHO enthaltende Lauge langsam eingetragen wurde. Die bei 105° getrocknete Substanz ergab bei der Analyse:

I. 0·3891 *g* Substanz lieferten 1·0068 *g* CO_2 0·2449 *g* H_2O.
II. 0·3922 *g* Substanz lieferten 28·8 *cm*³ N bei 12·6° und 744·1 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{19}(C_2H_5)N_2O_3$
C	70·57	—	70·56
H	7·00	—	7·08
N	—	8·52	8·26

Die Versuche, den bei der Ätherificirung gleichzeitig gebildeten Körper, welcher einen Theil des Chlors stärker gebunden enthält, zu isoliren, waren erfolglos. Es lag die Vermuthung nahe, dass dieses secundäre Cl-hältige Reactionsproduct aus dem Cinchotenin entweder durch Addition von ClH unter Lösung einer doppelten Bindung, oder durch Substitution einer Hydroxylgruppe durch Cl gebildet werde. Da jedoch mit JH, der gewöhnlich in diesem Sinne leichter zu reagiren vermag, derartige halogenhältige Verbindungen nicht dargestellt werden konnten, so könnte man höchstens annehmen, dass eine partielle Addition von Äthylchlorid an ein N-Atom stattgefunden hat. Mit dieser Annahme würden zwar die bei der Reinigung des Äthers

Digitized by Google

gemachten Erfahrungen correspondiren; gegen dieselbe spricht aber der Umstand, dass Halogenalkyle nur schwierig in saurer Lösung an Stickstoff antreten können.

Das neutral salzsaure- und schwefelsaure Äthylcinchotenin konnten krystallisirt nicht erhalten werden.

Zur Bestätigung der Zusammensetzung und näheren Charakterisirung des Äthers wurde sein Chloroplatinat dargestellt und analysirt. Es bildet ein in Wasser und Alkohol sehr schwer lösliches gelbes krystallinisches Pulver und krystallisirt aus der heissen verdünnt alkoholischen Lösung in gelben prismatischen Nadeln aus. Beim Erhitzen über 200° zersetzt es sich allmälig. Das exsiccatortrockene Salz blieb bei 105° und 125° constant, und es lieferten

0·3764 *g* Substanz 0·4445 *g* CO_2 0·1180 *g* H_2O, 0·0989 *g* Pt.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{19}(C_2H_5)N_2O_3.H_2PtCl_6$
C	32·21	32·01
H	3·48	3·48
Pt	26·32	25·99

Einwirkung von Äthyljodid auf den Cinchoteninäthyläther.

Cinchotenin liefert mit Jodäthyl amorphe Additionsproducte, wie im hiesigen Institute nach mündlicher Mittheilung von Prof. Skraup beobachtet wurde. In ähnlicher Weise spricht sich Claus[1] aus. Äthylcinchotenin dagegen vermag sich mit Jodäthyl je nach der relativen Menge beider Körper zu zwei gut krystallisirenden Additionsproducten zu vereinigen.

A. Einwirkung von 1 Molekül Jodäthyl,

Um die Bildung eines höheren Additionsproductes sicher auszuschliessen, wurde zunächst die Addition bei gewöhnlicher Temperatur versucht. Zu diesem Behufe wurde getrockneter Cinchoteninäther mit absolutem Alkohol aufgeschlämmt, die äquivalente Menge Jodäthyls hinzugefügt und das Gemisch

[1] Liebig, Ann. 269, 249.

Digitized by Google

unter Lichtabschluss stehen gelassen. Im Verlaufe einiger Wochen hatten sich reichlich lichtgelbe drusenförmige Aggregate gebildet. Nach ihrer Trennung und Umkrystallisation aus Alkohol erwiesen sich dieselben als völlig identisch mit dem bei höherer Temperatur erhaltenen Monojodäthylcinchoteninäthyläther.

Dieser ist in kaltem Alkohol schwer, in heissem leicht, in siedendem Wasser schwierig, jedoch unverändert löslich. Die heisse wässerige Lösung scheidet den Körper in fast farblosen, dünnen, beiderseits schief abgestutzten Plättchen ab, während er aus der alkoholischen Lösung in feinen, lichtgelben Nadeln auskrystallisirt. Er zeigt einen scharfen Zersetzungspunkt von 212—213°.

Während bei gewöhnlicher Temperatur nur circa 15 % des Äthers in das Additionsproduct überführt werden, erhält man dasselbe in sehr guter Ausbeute, indem man den Äther im geschlossenen Rohr unter Zusatz von etwas Alkohol mit der äquivalenten Menge Jodäthyls durch 1—2 Stunden auf circa 90° erhitzt.

Die Analyse des aus Alkohol wiederholt umkrystallisirten Körpers, welcher sowohl aus Alkohol wie aus Wasser krystallwasserfrei sich abscheidet, ergab:

I. 0·3132 *g* Substanz lieferten 0·1462 AgJ.
II. 0·3081 *g* Substanz lieferten 0·6018 CO_2 0·1653 H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{18}H_{19}(C_2H_5)N_2O_3.C_2H_5J$
C	—	53·27	53·22
H	—	5·96	5·86
J .....25·22		—	25·58

Aus dem indifferenten Verhalten dieses Körpers gegen Na_2CO_3 geht hervor, dass sich das erste Molekül Jodäthyl an ein tertiäres Stickstoffatom anlagert.

B. Einwirkung von mehr als 2 Molekülen Jodäthyl.

Getrockneter Äther wurde im geschlossenen Rohr unter Zusatz von etwas absolutem Alkohol mit 4 Molekülen frisch

Digitized by Google

über Hg destillirten Jodäthyls auf 90—100° erhitzt, nach zweistündigem Erhitzen die Reactionsmasse abgesaugt, mit etwas Alkohol nachgewaschen und aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt, wobei sich concentrisch gruppirte hochgelbe Nadeln ausscheiden. Eine gleiche Krystallisation lieferte die Mutterlauge beim Verdunsten.

Der erhaltene Körper ist sehr leicht in heissem, ziemlich leicht in Alkohol von gewöhnlicher Temperatur löslich, dagegen unlöslich in Äther. Er schmilzt unter Zersetzung ziemlich scharf bei 183° und änderte sich der Schmelzpunkt auch bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol nicht.

Die von dem Körper zunächst ausgeführte Jodbestimmung ergab einen Jodgehalt, der zwischen dem eines Mono- und Dijodäthyladditionsproductes liegt.

Bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, lieferten

0·2932 *g* Substanz 0·1762 AgJ = 32·46 % J, während der Dijodäthyläther 38·92 % J und der Monojodäthyläther 25·58 % J erfordern.

Es wurde nun versucht, ob bei Einwirkung von noch mehr Jodäthyl vielleicht doch das Dijodäthyladditionsproduct entstehe. Es zeigte sich jedoch, dass bei Anwendung auch von 6 und 8 Molekülen Jodäthyl, mit oder ohne Zusatz von Alkohol, sich stets der gleiche Körper bildet, und zwar in einer Ausbeute von 105—110 % des angewandten Äthers. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

I. 0·3089 Substanz lieferten 0·1861 AgJ.
II. 0·3502 Substanz lieferten 0·6162 CO_2 0·1751 H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{18}H_{19}(C_2H_5)N_2O_3.C_2H_5J$	$C_{18}H_{19}(C_2H_5)N_2O_3.2C_2H_5J$
C...	—	47·71	53·22	44·18
H...	—	5·55	5·86	5·23
J ...	32·54	—	25·58	38 92

Aus dem gefundenen C- und J-Gehalt berechnet sich das Verhältnis der Atomzahlen von J zu C wie 3 : 46·3. Es kommen demnach 3 Moleküle Jodäthyl auf 2 Moleküle Äther, und einem Körper dieser Zusammensetzung $[C_{18}H_{19}(C_2H_5)N_2O_3]_2.3C_2H_5J$ entsprechen die Procentzahlen

Digitized by Google

C.....48·09
H..... 5·50
J.....33·15

welche gut mit den gefundenen übereinstimmen.

In der Hitze in wässerige Lösung gebracht fallen beim Erkalten fast weisse Drusen flacher Prismen aus (43 %), und aus der gelben Mutterlauge schiessen nach dem Einengen derbe dunkelgelbe Prismen an (45 %).

Die erste Krystallisation schmilzt nach einmaligem Umkrystallisiren constant bei 212—213 und ist identisch mit dem früher beschriebenen Monojodäthylcinchoteninäther.

0·2534 *g* gaben 0·1190 *g* AgJ.

	Gefunden	Berechnet
J.....	25·37	25·58

Die zweite gelbe Krystallisation zeigte nach einmaligem Umkrystallisiren einen constanten, ziemlich scharfen Zersetzungspunkt von 154°. Der Körper löst sich leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser; er ist in heissem Alkohol unschwer, jedoch schwieriger löslich als das Monoadditionsproduct, und krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in tiefgelben, seidenglänzenden, äusserst feinen verfilzten Nädelchen aus. In Äther ist er unlöslich.

Im Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet lieferten:

I. 0·2172 *g* 0·1520 *g* AgJ.
II. 0·1977 *g* 0·1405 *g* AgJ.
III. 0·3946 *g* 0·6248 *g* CO_2 0·1893 H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{18}H_{19}(C_2H_5)N_2O_3.2C_2H_5+1H_2O$
	I.	II.	III.	
C.....	—	—	43·26	43·00
H.....	—	—	5·34	5·39
J	37·80	38·40	—	37·88

Es liegt daher eine Additionsverbindung von 1 Molekül Cinchoteninäthylester und 2 Molekül Jodäthyl vor. Auch sie ist

Digitized by Google

gegen Natriumcarbonat ganz indifferent, das Cinchotenin muss daher als zweifach tertiäre Base betrachtet werden. Und damit ist festgestellt, dass das C-Atom, welches bei der Entstehung des Cinchotenins aus Cinchonin als Ameisensäure austritt, nicht an Stickstoff gebunden war.

Die früher beschriebene Verbindung $[C_{18}H_{19}(C_2H_5)N_2O_2]_2 \cdot (C_2H_5J)_3$ kann wohl nicht anders als eine Molecularverbindung des Monojodäthyl und des Dijodäthylcinchoteninesters betrachtet werden. Daher wurde auch versucht, sie aus den in Alkohol gelösten Componenten zu gewinnen.

Eigenthümlicherweise wollte das niemals gelingen. Aus der alkoholischen Lösung äquivalenter Mengen von Mono- und Dijodäthyläther (wobei letzterer sowohl im wasserfreien, wie im wasserhältigen Zustande zur Anwendung kam) krystallisirten die beiden Körper unter allen Bedingungen getrennt aus.

Einwirkung von salpetriger Säure.

In völliger Übereinstimmung mit den Eigenschaften der Jodalkyladditionsproducte steht das indifferente Verhalten des Äthylcinchotenins gegen salpetrige Säure. Sowohl in neutraler, wie in salzsaurer Lösung seines Chlorhydrats bleibt salpetrige Säure auch in bedeutendem Überschuss ohne Einwirkung, welcher Umstand ebenfalls für die tertiäre Natur beider N-Atome im Cinchotenin spricht.

Einwirkung von Acetylchlorid.

In gewöhnlicher Weise ausfractionirtes Acetylchlorid verwandelt wasserfreies Cinchotenin trocken oder in absolut essigsaurer Lösung ausschliesslich in die salzsauren Salze, wie durch Analysen, als auch durch directen Vergleich mit den zu diesem Zwecke dargestellten Chlorhydraten festgestellt wurde.

Nach diesen Misserfolgen wurde fein zerriebenes, bei 105° getrocknetes Cinchotenin im geschlossenen Rohr mit circa 3 Molekülen über geglühtes Kaliumcarbonat direct in das Einschmelzrohr hineindestillirten Acetylchlorids im Wasserbad erhitzt. Nach einstündigem Erhitzen wurde das Reactionsproduct, ein schwach gelblich gefärbtes, krystallinisches Pulver, behufs Absorption des überschüssigen Acetylchlorids über Kalk ins

Digitized by Google

Vacuum gestellt. Es erwies sich als reichlich chlorhältig, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und schmolz unter Gasentwicklung bei 183—184°. Aus reiner alkoholischer Lösung scheidet Äther den Körper als weisses Präcipitat ab, welches aus mikroskopischen Kügelchen mit deutlich strahliger Structur besteht.

Versuche, den Körper aus concentrirtem oder verdünntem Alkohol krystallisirt zu erhalten, blieben resultatlos. Es wurde deshalb zu einer fractionellen Fällung mit Äther geschritten. Da sämmtliche Fractionen gleichen Schmelzpunkt, gleiches Verhalten gegen Lösungsmittel, gegen Na_2CO_3 und NaHO zeigten, scheint das Reactionsproduct einheitlicher Natur zu sein. Auf Zusatz von Sodalösung zur wässerigen Lösung des Körpers tritt unter lebhafter Entwicklung von Kohlensäure eine starke milchige Trübung auf, die von der Ausscheidung öliger Tröpfchen herrührt. Natronlauge ruft bei gewöhnlicher Temperatur die gleiche Ausscheidung hervor, nach einigem Erhitzen jedoch tritt vollständige Lösung unter Verseifung und Rückbildung von Cinchotenin ein.

Der freie, mit Sodalösung abgeschiedene Acetylkörper bildet eine fast farblose, ölige Flüssigkeit, welche auch bei längerem Stehen über H_2SO_4 nicht fest wurde. Er ist in kaltem Wasser schwierig, in heissem leichter löslich, und scheidet sich aus der heissen wässerigen Lösung beim Erkalten grösstentheils wieder unverändert aus. Alkohol und Äther nehmen ihn sehr leicht, Benzol etwas schwieriger auf, und hinterlassen die Lösungsmittel den Körper mit den gleichen Eigenschaften als ölige Flüssigkeit zurück.

Zur Analyse wurde die vierte von fünf Ätherfractionen benützt, nachdem sie im Vaccuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet worden war.

I. 0·2082 *g* Substanz lieferten 0·1372 AgCl.

II. 0·3470 *g* Substanz lieferten 0·3471 CO_2 und 0·0900 H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{19}(C_2H_3O)N_2O_3.2HCl$
	I.	II.	
C	—	56·07	56·20
H	—	5·94	5·63
C	16·30	—	16·61

Digitized by Google

Das Verhältniss von C : Cl = 10·16 : 1 entspricht dem Dichlorhydrat des Monoacetylcinchotenin, dessen Zahlen gut mit den gefundenen übereinstimmen.

Dass sich ein zweifach salzsaures Salz bilden konnte, obwohl nur eine Acetylgruppe in das Molekül eintrat, erklärt sich leicht durch Abspaltung von Salzsäure bei der Einwirkung des zur Lösung des Reactionsproductes benützten Alkohols auf gegeringe Mengen nicht völlig entfernten Säurechlorids.

Einwirkung von Benzoylchlorid.

Zur Bestätigung der aus dem Versuche mit Acetylchlorid sich ergebenden Thatsache, dass das Cinchotenin nur mit 1 Molekül eines Säurechlorids zu reagiren vermag, wurde noch die analoge Reaction mit Benzoylchlorid durchgeführt.

Getrocknetes Cinchotenin mit der dreifachen Menge Benzoylchlorid auf Wasserbadtemperatur erhitzt, verwandelt sich allmälig in eine dickflüssige, gelatinöse Masse, ohne dass Entwicklung von Salzsäure bemerkbar wäre. Nach zweistündigem Erhitzen tritt keine Veränderung mehr ein und absoluter Äther fällt jetzt aus dem Reactionsgemische den salzsauren Benzoylkörper in weissen Flocken aus, denen man durch Waschen mit Äther das anhaftende Benzoylchlorid entziehen kann.

Der erhaltene Körper, ein feines, weisses, amorphes Pulver, schmilzt unter lebhafter Zersetzung bei 197°, ist stark Cl-hältig, in Wasser und Alkohol vollständig, jedoch nicht leicht löslich und wird aus der alkoholischen Lösung durch Äther mit unverändertem Schmelzpunkte ausgefällt. Durch Zusatz von etwas Salzsäure geht er in das zweifach saure Salz über, das in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist. Weder das Mononoch das Dichlorhydrat konnte krystallisirt erhalten werden.

Das freie Benzoylcinchotenin wird aus der salzsauren Lösung durch Sodalösung oder verdünnter Natronlauge in weissen Flocken abgeschieden. Es schmilzt ohne Zersetzung bei 83°, löst sich in Äther und namentlich in Alkohol sehr leicht, weniger in Benzol, und ist so gut wie unlöslich in Wasser. Beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösungen konnte es niemals krystallisirt erhalten werden und es blieb stets als farblose, durchsichtige, amorphe, spröde Masse, jedoch von constantem

Digitized by Google

Schmelzpunkte zurück. Mit Natronlauge gekocht geht es unter Verseifung und Rückbildung von Cinchotenin vollständig in Lösung.

Zur Analyse wurde das mit Äther aus der alkoholischen Lösung gefällte salzsaure Salz exsiccatortrocken verwendet.

I. 0·2016 *g* Substanz lieferten 0·0848 Ag Cl.
II. 0·2546 *g* Substanz lieferten 0·5922 CO_2 und 0·1384 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{19}(C_7H_5O)N_2O_3 \cdot HCl + H_2O$
	I.	II.	
C	—	63·44	63·75
H	—	6·04	5·76
Cl	7·45	—	7·53

Nach dem Verhältniss C : Cl = 25·16 : 1 liegt das einfach salzsaure Salz eines Monobenzoylcinchotenins vor. Sonach ist die Benzoylirung in demselben Sinne verlaufen wie die Acetylirung.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

Da nach v. Bucher[1] Chitenin, das dem Cinchotenin analoge Oxydationsproduct des Chinins, mit Essigsäureanhydrat ein Triacetylderivat liefert, während es nach Skraup[2] mit Acetylchlorid bloss einen Monacetylkörper bildet, so sollte nun auch untersucht werden, ob auch Cinchotenin gegen zwei sonst gleich wirkende Agentien ein so divergentes Verhalten zeige.

Ich unternahm deshalb in dieser Richtung eine Reihe von Versuchen, aus denen mit Bestimmtheit hervorgeht, dass das Cinchotenin mit dem Anhydrid nicht so glatt reagirt; es scheint vielmehr, dass letzteres nicht blos eine acetylirende, sondern auch eine condensirende Wirkung ausübt. Von einer genaueren Verfolgung dieses Gegenstandes wurde schliesslich Abstand genommen, da einerseits die Untersuchung durch die schwere Fassbarkeit der auftretenden Producte sehr umständlich ist,

[1] Monatshefte. 1893, 598.
[2] Monatshefte; 1889, 41.

Digitized by Google

anderseits die Sache selbst für die Constitutionserkennung des Cinchotenins wenig Bedeutung besitzt.

Es sei daher auch nur erwähnt, dass sowohl unter den Bedingungen v. Bucher's (bei 100°) als auch bei der Siedetemperatur des Anhydrids (138°), und zwar bei verschieden langer Einwirkungsdauer gearbeitet wurde. Da eine Isolirung des Reactionsproductes nicht möglich war, indem Natriumcarbonat aus seinen Lösungen nur unbedeutende Abscheidungen hervorrief, in Äther und Benzol nur relativ geringe Mengen übergiengen, und Krystallisation nicht hervorzurufen war, so musste in jedem einzelnen Falle zu einer Fractionirung mit Platinchlorid geschritten werden. Die aus verschiedenen Darstellungen und bei verschiedenen Fractionen erhaltenen Chlorplatinate unterschieden sich von einander in ihrem äusseren Verhalten beinahe gar nicht. Sie konnten, ebensowenig wie die in einigen Fällen dargestellten Goldsalze, in krystallisirtem Zustande nicht erhalten werden; sie schieden sich vielmehr unter allen Bedingungen als ungemein feine, lichtgelbe, amorphe Niederschläge ab. Ihre Zusammensetzung dagegen schwankte sehr stark, sowohl was den absoluten C- und Pt-Gehalt betrifft, als auch was das Platin-Kohlenstoffverhältniss anbelangt. Die bezüglichen gefundenen Grenzen sind für

$$C.....36{\cdot}88\,\% \text{ bis } 39{\cdot}80\,\%, \quad Pt.....20{\cdot}92\,\% \text{ bis } 22{\cdot}73\,\%,$$

$$\text{für } \frac{Pt}{C} ..... \frac{1}{26{\cdot}3} \text{ bis } \frac{1}{30{\cdot}9}.$$

Die Zusammensetzung änderte sich auch dann wenn die verdünnt alkoholischen Auszüge der Pt-Salze durch Äther gefällt wurden. Durchwegs waren aber die gefundenen C- und Pt-Zahlen höher als die jener Acetylkörper, welche dem gefundenen Pt—C-Verhältnisse entsprechen würden. Diese Thatsache ist, wie eine Berechnung lehrt, nur durch die Annahme zu erklären, dass neben einer eventuellen einfachen oder mehrfachen Acetylirung noch eine Abspaltung von nicht kohlenstoffhältigen Radicalen, z. B. der Hydroxylgruppe stattgefunden hat. Eine solche condensatorische Reaction wäre nicht so unwahrscheinlich, doch ist mit einer solchen Annahme der Umstand schwer in Einklang zu bringen, dass alkoholische Kalilauge

Digitized by Google

aus dem Reactionsproduct Cinchotenin leicht zurückzubilden vermag.

Welches immer auch der genauere Verlauf dieser Reaction sein mag, es steht doch fest, dass das Cinchotenin mit Essigsäureanhydrid nicht unter Bildung eines Triacetylkörpers glatt reagirt. Es ist wahrscheinlich, dass auch beim Chitenin ähnliche Verhältnisse vorliegen, und dass nur zufällig auf ein Triacetylchitenin stimmende Zahlen gefunden wurden.

Einwirkung von Jodwasserstoff.

Chinin, Cinchonin und ihre Isomeren vermögen beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure von 1·7 sp. G. schon bei der Temperatur des siedenden Wasserbades ein Molekül JH additionell, vermuthlich unter Lösung einer doppelten Bindung, aufzunehmen. Auf diese jodhältigen Basen wirkt Natriumcarbonat nicht mehr ein, und nur energischer wirkende Agentien vermögen das Jod zu eliminiren unter Bildung von Isomeren der ursprünglichen Basen.

Um festzustellen, ob die im Cinchonin vorhandene doppelte Bindung durch den Oxydationsprocess alterirt wurde, suchte ich festzustellen, ob und in welcher Weise das Cinchotenin mit JH reagirt. Zu diesem Behufe erhitzte ich dasselbe durch 2 Stunden mit der zehnfachen Menge entfärbter Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewichte 1·7 am Wasserbade, destillirte hierauf die Säure im Vacuum ab, wobei nach dem Erkalten eine aus gelben Nadeln bestehende Krystallisation zurückblieb. Dieselbe wurde abgesaugt, in Wasser gelöst und mit käuflichem Natriumbisulfit zu entfärben versucht, wobei sich rasch in sehr guter Ausbeute ein aus citronengelben Prismen bestehendes Präcipitat bildete. Dieses zeigte, aus Wasser umkrystallisirt, einen constanten Schmelzpunkt von 209—210°, erwies sich jod- und schwefelsäurehältig, frei von schwefliger Säure und fixen Bestandtheilen, und stellt daher nicht etwa eine Natriumsulfit-Doppelverbindung dar. Mit Sodalösung angerieben, verwandelt es sich sofort in ein weisses Pulver, welches als unverändertes Cinchotenin erkannt wurde.

Die gleiche, sehr charakteristische Doppelverbindung welche ein gemischtes jodwasserstoffschwefelsaures Salz des

Digitized by Google

Cinchotenin darstellt, kann direct aus diesem erhalten werden, wenn man sein salzsaures Salz mit Jodkaliumlösung und hierauf mit käuflichem Bisulfit versetzt.

Es hat demnach eine Addition von Jodwasserstoff beim Cinchotenin nicht stattgefunden, und es muss daher die im Cinchoninmoleküle vorhandene doppelte Bindung durch die Oxydation gelöst worden sein. Ein vollständig analoges Verhalten zeigt nach v. Bucher das Chitenin, welches mit JH nur unter Abspaltung des im Chinin und Chitenin vorhandenen Methoxyls zu reagiren vermag, jedoch kein JH addirt.

Digitized by Google

Über das Verhalten des äthylglycolsauren Kalkes bei der trockenen Destillation

von

Dr. Wilhelm Heinrich Gintl.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

Untersuchungen,[1] welche in der letzten Zeit im hiesigen Laboratorium ausgeführt worden sind, haben ergeben, dass bei der trockenen Destillation der Kalksalze aromatischer Äthersäuren, in den meisten Fällen, als Hauptreactionsproduct Äthersäureester gebildet werden. Über das Verhalten der Kalksalze von Äthersäuren der Fettreihe liegen keine Beobachtungen vor und es erschien daher von Interesse, auch solche in dieser Richtung zu untersuchen. Wenn man erwägt, dass einerseits Calciumbenzoat bei der trockenen Destillation leicht in befriedigender Ausbeute Benzophenon liefert, anderseits bei der Destillation der alkyloxylbenzoësauren Salze nie Ketone entstehen, hingegen in der Regel alkyloxylbenzoësaures Alkyl erhalten wird, so war das Verhalten der fetten Äthersäuren auch nicht vermuthungsweise vorauszusehen, wenn man nicht auf Grund einer vereinzelten, von Heintz[2] an der Äthylglycolsäure gemachten, Beobachtung, nach welcher dieselbe beim anhaltenden Kochen mit Wasser in Glycolsäure und Äthylglycolsäureäthylester zerfällt, für wahrscheinlich halten wollte, dass auch das Kalksalz der Äthylglycolsäure diesen Ester bei der Zersetzung durch trockene Destillation liefern werde.

---

[1] Monatshefte für Chemie, III, 126. XIV, 455. XV, 229, 295.

[2] Jahresbericht, 1861, 448.

Digitized by Google

Ich habe nun auf Anregung des Herrn Prof. Dr. G. Goldschmiedt die Äthylglycolsäure untersucht. Dieselbe wurde nach der Vorschrift von Schreiner aus Monochloressigester und Natriumäthylat dargestellt. Ich habe auf diese Weise aus 200 *g* reinem Chloressigester 139 *g* reinen Äthylglycolsäureester vom constanten Siedepunkt 157°[1] erhalten. Derselbe wurde mit überschüssigem Kalkhydrat verseift, der Überschuss des Kalkes durch Kohlendioxyd ausgefällt und das Filtrat vom Calciumcarbonat bis zur Syrupdicke eingedampft. Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse, welche analysirt wurde.

0·3558 *g* bei 120° getrockneter Substanz lieferten 0·1974 *g* Calciumsulfat.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $(C_4H_7O_3)_2Ca$
Ca	16·30	16·26

Die Wasserbestimmung an lufttrockener Substanz ausgeführt, ergab einen Krystallwassergehalt von nahezu zwei Molekülen, was mit den Angaben von Heintz in Übereinstimmung steht.

0·8708 *g* lufttrockene Substanz verloren bei 120°, 0·0972 *g* an Gewicht.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $(C_4H_7O_3)_2Ca + 2H_2O$
H_2O	11·16	12·76

Es geht demnach aus diesen Bestimmungen hervor, dass das Salz reiner äthylglycolsaurer Kalk war.

139 *g* des bei 120° getrockneten Salzes wurden in einer Ter Meer-Retorte im langsamen Wasserstoffstrom über freiem Feuer destillirt. Zunächst ging ein farbloses, später gelb

[1] Schreiner (Liebig's Annalen, 197, 8) gibt den Siedepunkt 158°4 L. Mayer (B. B. XVII, 486) 152° bei 727 *mm* an.

Digitized by Google

gefärbtes Destillat im Gesammtgewichte von 64 *g* über. Durch wiederholte fractionirte Destillation dieser Flüssigkeit beim Drucke von 76 *mm* konnten vorzugsweise drei Fractionen von nahezu constantem Siedepunkte isolirt werden.

Die erste, welche bei dem angegebenen Drucke bei 39° übergegangen war (etwa 8 cm^3), sott bei atmosphärem Druck bei 79—80°, roch deutlich nach Alkohol, gab sehr starke Jodoformreaction, mit Benzoylchlorid und Kalilauge geschüttelt, Benzoësäureestergeruch, es war also unzweifelhaft, dass Äthylalkohol vorlag.

Die nächste Fraction von constantem Siedepunkt war Wasser. Schliesslich ging bei 76 *mm* noch eine von 107—110° siedende Fraction über (etwa 13—14 *g*). Die Zwischenfractionen und das bei dem verminderten Drucke über 110° Siedende, waren verhältnissmässig kleine Quantitäten. Es wurde nun dieses in weitaus überwiegender Menge gebildete Reactionsproduct näher untersucht. Es destillirte bei gewöhnlichem Luftdruck von 189—194° über und stellt eine angenehm aromatisch riechende, im Wasser lösliche Flüssigkeit von süsslichem und zugleich brennendem Geschmacke dar.

Bei der Analyse gaben 0·2522 *g* Substanz 0·5295 *g* Kohlensäure und 0·2280 *g* Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{14}O_3$	Berechnet für $C_6H_{12}O_3$
C.....	57·21	57·53	54·54
H.....	10·04	9·59	9·09

Wie aus obiger Zusammenstellung ersichtlich, stimmen die gefundenen Zahlen mit jenen überein, welche sich für das aus äthyglycolsaurem Kalk zu erwartende Keton $C_7H_{14}O_3$ berechnen, und weichen weit von denjenigen ab, welche Äthylglycolsäureäthylester $C_6H_{12}O_3$ verlangen.

Das Keton $C_7H_{14}O_3$, dem die Structur

$$\begin{array}{l} CH_2-OC_2H_5 \\ | \\ C=O \\ | \\ CH_2-OC_2H_5 \end{array}$$

Digitized by Google

zukömmt, ist bereits auf anderem Wege dargestellt worden. Grimaux und Lefevre[1] haben es zuerst aus dem Äthoxacetyläthoxacetsäureester durch Verseifung mit Kalilauge und Zersetzung des entstandenen Salzes mit Schwefelsäure dargestellt und Erlenbach[2] hat diese Methode noch verbessert. Es ist also der Diäthyläther des bei der Oxydation von Glycerin neben Glycerinaldehyd entstehenden symmetrischen Dioxyacetons, welches aber bekanntlich in reinem Zustande noch nicht erhalten werden konnte.

Ein eingehender Vergleich des Verhaltens meiner Substanz mit den diesbezüglichen Angaben von Grimaux und Lefevre und von Erlenbach über das Keton lassen keinen Zweifel übrig, dass die Substanzen identisch sind. Die Übereinstimmung erstreckt sich nicht nur auf den Siedepunkt, Geruch und Geschmack, sondern auch noch auf eine Reihe anderer Reactionen, über welche von den genannten Autoren Beobachtungen über ihr Keton zur Verfügung gestellt wurden. Die Substanz reducirt, wie jene, alkalische Kupferlösung und sehr energisch unter Spiegelbildung ammoniakalische Silberlösung. Sie gibt eine leicht lösliche Verbindung mit Natriumdisulfit, ein öliges, nicht krystallisirbares Hydrazon; beim Kochen mit Salzsäure färbt sie sich gelb, dann braun und scheidet schliesslich braune Flocken aus. Metallisches Natrium löst sich in der, mit wasser- und alkoholfreiem Äther vermischten Substanz unter Wasserstoffentwicklung auf.

Im Wasser ist die Substanz löslich, wird aber durch kohlensaures Kalium aus der Lösung abgeschieden. Mit Äther, Alkohol und Chloroform ist sie in jedem Verhältniss mischbar.

Die Verallgemeinerung dieser Reaction zum Behufe der Darstellung von symmetrischen Ätherketonen soll in nächster Zeit versucht werden.

[1] Comptes rendus, 107, S. 914.

[2] Liebig's Annalen, 269, S. 14.

Digitized by Google

Über ein Cyanid und eine Carbonsäure des Isochinolins

von

stud. phil. **Berthold Jeiteles.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

Da bis nun, abgesehen von der von Goldschmiedt bei der Oxydation des Papaverins erhaltenen *B* 2. 3. Dimethoxy-py-α-Isochinolincarbonsäure,[1] noch keine Carbonsäure des Isochinolins bekannt ist, versuchte ich auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Goldschmiedt, in dessen Laboratorium ein Cyanid der Base darzustellen und dasselbe zu verseifen. Bedall und Fischer,[2] La Coste,[3] O. Fischer und Körner[4] haben durch Destillation von *o*-chinolinsulfosaurem Kalium mit gelbem Blutlaugensalz, beziehungsweise Cyankalium *o*-Cyanchinolin, dem eine Spur der ana-Verbindung beigemengt war, erhalten. Durch deren Verseifung sind die genannten Autoren zu den entsprechenden Chinolinmonocarbonsäuren gelangt.

Ich verfuhr in ganz analoger Weise und erhielt so ein Cyanid des Isochinolins und bei dessen Verseifung eine Isochinolinmonocarbonsäure, von der ich auch einige Derivate darstellte.

1 Monatshefte für Chemie, IX, S. 778.
2 B. B. XIV, 2574.
3 B. B. XV, 196.
4 B. B. XIII, 765.

Digitized by Google

Darstellung des isochinolinsulfosauren Natrons.

Bereits Hoogewerff und van Dorp, die Entdecker des Isochinolins, haben eine Sulfurirung der Base vorgenommen in der Weise, dass sie Isochinolin mit concentrirter Schwefelsäure durch mehrere Tage in zugeschmolzenen Röhren auf dem Wasserbade erhitzten. Sie erhielten zwei isomere Sulfosäuren, die durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Barytsalze getrennt wurden. Seelemann[1] hat dieses Verfahren modificirt, indem er im offenen Kolben Isochinolin mit concentrirter Schwefelsäure, die 60% Anhydrid enthielt, bei Temperaturen von 110—112° erhitzte. Bei den ersten Sulfonirungen verfuhr ich in dieser Weise, später jedoch nahm ich statt der anhydridreichen Säure rohe, rauchende Schwefelsäure des Handels, ohne dass die Ausbeute, die übrigens von der theoretischen weit entfernt ist, erheblich schlechter wurde. Nur musste die Temperatur bis 200° erhoben werden. Es stimmt dies mit Seelemann's Angaben völlig überein. Der Kolbeninhalt wurde in kaltes Wasser gegossen und mit kohlensaurem Baryt neutralisirt. Die abfiltrirte Lösung, die gelblich gefärbt war, wurde bedeutend eingeengt. Es fielen zuerst lange, reinweisse Nadeln aus, die abgesaugt wurden. Das Filtrat wurde ganz allmälig eingeengt und aus demselben krystallisirten noch beträchtliche Mengen weisser Nadeln aus. Endlich, nachdem selbst nach tagelangem Stehen im Exsiccator keine Krystalle anschossen, wurde zur Trockene verdampft und so das Baryumsalz der zweiten Sulfosäure in warzenförmigen Gebilden erhalten. Dieses ist in heissem Wasser schwer löslich, fällt aber, einmal in Lösung, nur sehr schwer heraus. Die Nadeln hingegen lösen sich in lauem Wasser sehr leicht und krystallisiren beim Erkalten aus. Doch zeigt sich auch hier oft Krystallisationsverzug. Bei der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure bei 200° wurde vornehmlich jene Sulfosäure erhalten, deren Barytsalz in Nadeln krystallisirt. Von dem Isomeren erhielt ich nur geringe Quantitäten.

[1] J. f. pr. Ch. 45, S. 241.

Digitized by Google

Aus dem in Nadeln krystallisirenden Baryumsalze wurde durch Natriumcarbonat das Natriumsalz dargestellt.

Es wurde auf dem Wasserbade scharf getrocknet und mit wasserfreiem, gelben Blutlaugensalz (2 Theile auf 1 Theil sulfosaures Natrium) aus einem knieförmig gebogenen Rohre im Wasserstoffstrome destillirt. Dieses Verfahren empfiehlt sich besser als die Destillation aus einer Retorte, da die Temperatur viel leichter regulirt werden kann. Es konnte jedoch auch unter diesen Verhältnissen eine theilweise Zersetzung des Cyanids in Isochinolin und Cyanwasserstoffsäure nicht ganz vermieden werden. Die Ausbeute betrug gewöhnlich $^1/_5$ bis $^1/_7$ der theoretischen.

Auch beim Chinolin konnte die Ausbeute nicht über $^1/_7$ der theoretischen erhoben werden. Das Destillationsproduct bildet ein gelbes bis röthliches Öl, das nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Ausserdem findet man in der Vorlage wohlausgebildete reinweisse Nadeln. Auch Ammoniak und Blausäure bilden sich, was am Geruche ganz deutlich erkannt wird. Das Destillat wurde in verdünntem Alkohol gelöst. Die Lösung ist grünlich, stark fluorescirend. Nach Wasserzusatz wurde die Lösung ins Vacuum gebracht. Es krystallisirten weisse Nadeln mit einem Stich ins Gelbe, zuweilen auch ins Grüne aus, die bei 134°, nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 135° schmolzen (I). Das Cyanid lässt sich auch ohne verseift zu werden, aus heissem Wasser umkrystallisiren, in welchem es ziemlich schwer löslich ist. Es erstarrt beim Erkalten in kleinen, gelblichen Nadeln, nachdem die Flüssigkeit milchig geworden. (Analyse II bezieht sich auf die aus Wasser umkrystallisirte Substanz). Ganz rein lässt sich das Cyanid nur durch Sublimation erhalten, die schon bei 100° zum Theile und bei 120° ziemlich rasch von statten geht. Es stellt dann ganz reinweisse Nadeln dar (III).

I. 0·1841 *g* lieferten 0·5229 *g* CO_2 und 0·0685 *g* H_2O.

II. 0·1737 *g* lieferten 0·4928 *g* CO_2 und 0·0592 *g* H_2O.

III. 0·1601 *g* gaben 26·5 cm^3 feuchten Stickstoff bei 22° C. und 751 *mm* Barometerdruck.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_9H_6N.CN$
	I	II	III	
C	77·46	77·37	—	77·92
H	4·13	3·78	—	3·89
N	—	—	18·52	18·18

Das Cyanid ist in Säuren, selbst sehr verdünnten, äusserst leicht löslich, indem es mit denselben Salze bildet, in ähnlicher Weise wie Isochinolin selbst. Das salzsaure Salz bildet gelbliche Nadeln und ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich. Mit Platinchlorid bildet es ein Doppelsalz, büschelförmige, gelbe Krystallnadeln, die, in heisser, concentrirter Salzsäure leicht löslich, beim Erkalten sich langsam abscheiden.

0·1981 *g* der bei 100° getrockneten Substanz lieferten, im Tiegel geglüht, 0·0529 *g* metallisches Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_6NCNHCl)_2PtCl_4$
Pt	26·7	27·08

Verseifung des Isochinolincyanids.

Das Cyanid ist verhältnissmässig sehr beständig und nur sehr schwierig verseifbar. Selbst durch 6 Stunden fortgesetztes Kochen mit rauchender Salzsäure unter fortwährendem Ersatz der verdampften Säuremenge führte noch keine Verseifung herbei, ebenso zweistündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre. Nach dem Neutralisiren mit Ammoniak fiel in beiden Fällen ein weisser Niederschlag aus, der den Schmelzpunkt des Cyanisochinolins zeigte. Erst dreistündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure bei 150—160° im zugeschmolzenen Rohre hatte den erwünschten Erfolg. Beim Öffnen der Röhre zeigte sich kein Druck. Der Röhreninhalt, vor dem Erwärmen eine röthlich gefärbte, klare Lösung, bestand nach dem Öffnen aus einer compacten Krystallmasse weisser

Digitized by Google

Nadeln, dem salzsauren Salz der Isochinolinmonocarbonsäure. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, worin die Nadeln äusserst leicht löslich sind, und scharfem Abpressen der röthlich gefärbten Mutterlauge, wurde die Substanz analysirt.

0·3572 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·2428 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6NCO_2H.HCl$
Cl	16·81	16·94

0·4171 *g* lufttrockener Substanz gaben bei anhaltendem Trocknen bei 100° einen Verlust von 0·0599 *g* H_2O, der zwei Molekülen Krystallwasser entspricht.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für 2 Moleküle H_2O
H_2O.....	14·36	14·66

Die Substanz ist in Alkohol löslich und fällt auf Ätherzusatz aus.

Platindoppelsalz: Eine heisse, concentrirte Lösung in rauchender Salzsäure wurde mit Platinchlorid versetzt. Es fielen zum Theile schon in der Hitze, reichlicher beim Erkalten, gekrümmte, gelbe Nadeln aus, die beim Liegen an der Luft ihr glänzendes Aussehen bald verloren.

I. 0·2733 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·3133 *g* CO_2 und 0·0573 *g* H_2O.

II. 0·2527 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben, im Tiegel eingeäschert, 0·0653 *g* metallisches Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_9H_6NCO_2HHCl)_2PtCl_4$
	I	II	
C	31·26	—	31·76
H	2·32	—	2.11
Pt.....	—	25·86	25·72

Digitized by Google

Darstellung der freien Säure.

Das Chlorhydrat wurde zur Neutralisation der additionell gebundenen Salzsäure mit der berechneten Menge titrirten Ammoniaks versetzt. Ein Überschuss des letzteren musste vermieden werden, damit die Bildung eines Ammonsalzes der Säure verhindert werde. Es entstand sofort ein weisser Niederschlag, der in heissem Wasser sehr schwer löslich war, aber beim Erkalten der Lösung sich schwierig und nur theilweise in schwach gelbgefärbten Nadeln abschied. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 272°, nachdem bei 247—250° Schwarzfärbung auftritt. Die vom Niederschlage abfiltrirte Lösung wurde zur Trockene eingedampft, mit heissem Alkohol aufgenommen, der das gebildete Ammonchlorid ungelöst zurückliess. Die Säure ist in heissem Alkohol ziemlich schwer löslich und fällt beim Erkalten der Lösung in gut ausgebildeten Nadeln aus. Die Substanz gab beim Trocknen bei 100° kein Wasser ab.

0·2357 *g* lieferten 0·0850 *g* H_2O und 0·5952 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6NCO_2H$
C	68·87	69·36
H	4·00	4·04

Als Derivat des Isochinolins gibt die Substanz mit Säuren, als Carbonsäure mit Basen, Salze. Das salzsaure und das salpetersaure Salz zeichnen sich durch prachtvolle Fluorescenz ihrer wässerigen Lösungen aus. Die wässerige Lösung des salzsauren Salzes ist röthlich gefärbt und fluorescirt bläulich, die des salpetersauren Salzes gelblich und fluorescirt grün.

Salpetersaures Salz. Durch Kochen der Säure mit concentrirter Salpetersäure und Eingiessen in kaltes Wasser wurde ein voluminöser, gelblich gefärbter Krystallbrei erhalten. Aus heissem Wasser, worin derselbe äusserst leicht löslich ist, schossen beim Erkalten grosse, büschelförmig aggregirte Nadeln an, die bei 218—220° unter stürmischer Gasentwickelung schmolzen. Bei weiterem Erwärmen wurde der Inhalt der

Digitized by Google

Capillare wieder fest und verflüssigte sich endlich bei 262°. Dass sich thatsächlich bloss ein salpetersaures Salz und keine Nitroverbindung gebildet, zeigte eine qualitative Prüfung auf Salpetersäure der bei 100° getrockneten Substanz — mit Eisensulfat und concentrirter Schwefelsäure — in wässeriger Lösung, sowie eine Titration der Substanz mit $^1/_{10}$ normaler Natronlauge.

0·2169 *g* Substanz verbrauchten zur Neutralisation 18·9 *cm*³ $^1/_{10}$ normaler Natronlauge.

Verbrauch an NaOH:

Gefunden	Berechnet für 2 Moleküle Säure
0·0756 *g*	0·0735 *g*

0·2383 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben 25 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 21° C. und 756·5 *mm* Barometerdruck.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6NCO_2HHNO_3$
N.....	11·89	11·86

I. 0·1715 *g* verloren bei 100° 0·0124 *g* H_2O.
II. 0·2569 *g* verloren bei 100° 0·0186 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für 1 Molekül H_2O
	I.	II.	
H_2O.....	7·23	7·24	7·08

Pikrinsäureverbindung der Isochinolincarbonsäure. Eine heisse, alkoholische Lösung der Säure wurde mit der molecularen Menge Pikrinsäure, ebenfalls in heisser, alkoholischer Lösung versetzt. Beim Erkalten fielen gelb gefärbte Krystalle aus, die aus heissem Alkohol unter Zusatz von etwas Pikrinsäure umkrystallisirt wurden. Ihr Schmelzpunkt lag bei 212—213°.

0·1669 *g* Substanz gaben 20 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 22° C. und 755·5 *mm* Barometerdruck.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6NCO_2HC_6H_2(NO_2)_3OH$
N.....	13·49	13·93

Kupfersalz: Eine heisse, wässerige Lösung der Säure wurde mit Kupferacetat unter Zusatz weniger Tropfen Essigsäure versetzt. Es fiel sofort ein blauer, krystallinischer Niederschlag aus, der in heissem Wasser unlöslich war. Er wurde abfiltrirt, sorgfältig gewaschen, bei 100° getrocknet und der Analyse unterworfen.

0·1215 *g* gaben 0·0415 *g* H_2O und 0·2599 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_6NCO_2)_2Cu$
C.....	58·35	58·93
H.....	3·79	2·94

Bromadditionsproduct. Eine kalte, gesättigte Lösung der Säure wurde mit Bromwasser versetzt. Es fiel sofort ein amorpher, gelblichrother Niederschlag aus, der mit kaltem Wasser gewaschen wurde. Die Substanz wurde über Kalk und Schwefelsäure gestellt und gab das lose gebundene Brom successive ab, was sich an dem ganz deutlichen Bromgeruch zeigte, den die Substanz selbst nach mehrwöchentlichem Stehen im Exsiccator noch hatte. Von einer Analyse musste bei dieser Unbeständigkeit des Körpers abgesehen werden. Beim Kochen mit Wasser gab der Körper sein Brom vollständig ab und es konnte nachgewiesen werden, dass Isochinolincarbonsäure wieder entstand.

Oxydation der Isochinolincarbonsäure mit Kaliumpermanganat.

Isochinolin und seine Derivate liefern, wie Hoogewerff und van Dorp,[1] später Goldschmiedt[2] gezeigt, bei Oxydation mit Chamaeleonlösung bei Gegenwart freier Säure Phtalsäure, respective ihre Derivate, und Cinchomeronsäure; in neutraler Lösung, wie Goldschmiedt beobachtet, Phtalimid

[1] Recueil des trav. chim. des Pays Bas. IV, p. 285.

[2] Monatshefte für Chemie, IX, 677.

Digitized by Google

und Cinchomeronsäure. Dieses Verhalten bietet bekanntlich ein Mittel, aus den Oxydationsproducten auf die Constitution der substituirten Isochinoline einen Schluss zu ziehen. Um nun die Stelle, wo die Carboxylgruppe in den Isochinolinring eingetreten war, sicherzustellen, wurden Oxydationen sowohl in saurer, als auch neutraler Lösung vorgenommen und auch die Temperatur bei verschiedenen Operationen verschieden gewählt. Die Ausbeute war in allen Fällen eine äusserst schlechte, so dass 16 *g* oxydirt werden mussten, um nur die zur Analyse nothwendige Menge des Oxydationsproductes zu erhalten.

Ich erhielt, wie aus Späterem ersichtlich, eine Benzoltricarbonsäure, die in ihren Eigenschaften mit der von v. Baeyer[1] entdeckten Hemimellithsäure eine so grosse Übereinstimmung zeigt, dass ich nicht Anstand nehme, sie für identisch mit derselben zu erklären. Die Oxydation wurde unter folgenden Bedingungen vorgenommen. Es wurden 4 *g* der Isochinolincarbonsäure in 1 *l* Wasser suspendirt und durch kohlensaures Natrium in Lösung gehalten. Unter Erwärmen auf 100° wurde allmälig 4-procentige Kaliumpermanganatlösung eingetragen und die Lösung durch Einleiten von Kohlensäure, sowie zeitweises Eingiessen verdünnter Salzsäure möglichst neutral gehalten. Nach Verbrauch von 20—25 *g* Kaliumpermanganat schien die Oxydation beendigt, da auf weiteren Zusatz von Chamaeleon keine Entfärbung eintrat. Die geringe Menge des überschüssigen Chamaeleons wurde durch schweflige Säure entfärbt. Es wurde nun vom Braunstein abfiltrirt und letzterer mehrmals mit Wasser ausgekocht. Die Waschflüssigkeiten wurden vereinigt und auf dem Wasserbade eingeengt. Hierauf wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und so lange mit Äther, dem etwas Alkohol beigemischt war, ausgeschüttelt, als derselbe noch etwas aufnahm. Nach dem Abdunsten desselben hinterblieben weisse Krystalle, die auffallenderweise einen nicht unbeträchtlichen Aschengehalt zeigten. Sie wurden mit etwas verdünnter Schwefelsäure gekocht und umkrystallisirt. Die erste Fraction bildete bräunlich gefärbte Blättchen, die ebenfalls noch Aschenrückstand mit alkalischer Reaction aufwiesen. Die Sub-

[1] Annalen, Supplement 7, S. 31.

Digitized by Google

stanz sinterte bei 259° und schmolz bei 275° unter Gasentwickelung. Es wurde ein neutrales Silbersalz dargestellt, indem die Substanz mit Ammoniak eingedunstet wurde, wobei sich strahlige Krystallnadeln zeigten, und dieses Ammonsalz heiss mit salpetersaurem Silber gefällt. Das Silbersalz stellt mikroskopische, feine Nadeln dar, die in Wasser fast unlöslich sind. Das direct durch Fällung gewonnene und gewaschene Salz wurde analysirt.

0·1657 *g* der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0·1180 *g* CO_2, 0·0199 *g* H_2O und 0·0992 *g* Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(COOAg)_3$
C.....	19·42	20·33
H.....	1·33	0·56
Ag.....	59·86	61·03

Nach dieser Analyse stellt sich die Substanz als neutrales Silbersalz einer Benzoltricarbonsäure dar, wenn auch nicht in ganz reinem Zustande.

Der Rest der Substanz wurde mit wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade bis zur Syrupdicke eingeengt und in Alkohol gegossen. Hiebei fiel schwefelsaures Kali aus. Die Substanz, die in Lösung ging, wurde nach dem Abdunsten des Alkohols aus Wasser umkrystallisirt. Sie fällt sehr langsam aus und bildet reinweisse Blättchen, die bei 175° zu sintern beginnen und bei 189° flüssig werden. Im Röhrchen wurde ein nadelförmiges Sublimationsproduct (Phtalsäure) beobachtet und auch Benzoësäuregeruch trat beim Erhitzen auf. Nach längerem Erhalten auf dieser Temperatur wurde als Schmelzpunkt 120° beobachtet.

Die Substanz gab mit basischem Bleiacetat einen flockigen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag. Das Ammonsalz krystallisirte strahlig. Das Silbersalz verpuffte beim Erhitzen. Mit Barythydrat entstand ein voluminöser Niederschlag, der, aus heissem Wasser umkrystallisirt, Prismen darstellte. Um die

Digitized by Google

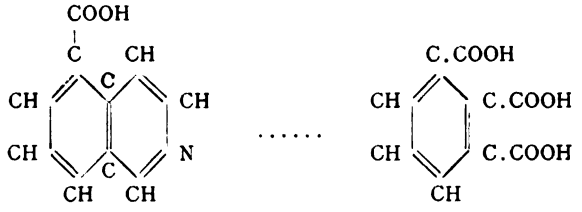
Identität dieser Substanz mit Hemimellithsäure zu verdeutlichen, stelle ich das Verhalten derselben mit den von v. Baeyer gemachten Angaben über Hemimellithsäure in Parallele.

Verhalten der Substanz	v. Baeyer's Angaben über Hemimellithsäure
Schmelzpunkt:	
Bei 175° Sinterung, 189° Verflüssigung. Nach längerem Erhalten auf dieser Temperatur Schmelzpunkt 120°; nadelförmiges Sublimationsproduct, Benzoësäuregeruch.	»Sie fängt bei 185° etwa an zu schmelzen, ein Theil bleibt aber noch weit über dieser Temperatur fest. Hält man sie längere Zeit geschmolzen, so erstarrt sie zu einer krystallinischen Masse, die schon bei 125° schmilzt. Während des Schmelzens sublimiren lange Nadeln, welche die grösste Ähnlichkeit mit Phtalsäureanhydrid zeigen. Zu gleicher Zeit nimmt man den Geruch von Benzoësäure wahr«.
Bleiacetat:	
In Essigsäure unlöslicher flockiger Niederschlag.	»Flockiger Niederschlag, der in überschüssiger Essigsäure schwer löslich ist«.
Ammonsalz:	
Strahlig krystallinisch, in Wasser sehr leicht löslich.	»Ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt beim Verdunsten auf dem Uhrglase strahlig«.
Silbersalz:	
Verpufft beim Erhitzen.	»Beim schnellen Erhitzen verpufft das Silbersalz«.

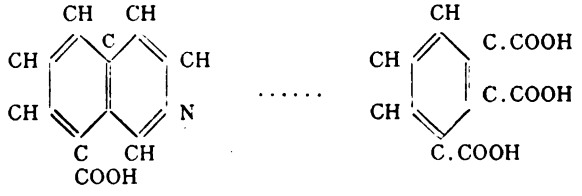
Digitized by Google

Verhalten der Substanz	v. Baeyer's Angaben über Hemimellithsäure
Barytsalz:	
Aus der wässerigen Lösung der Säure fällt Barytwasser einen weissen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren Nadeln bildet.	»Barytwasser fällt eine concentrirte Lösung; Lösung des Barytsalzes krystallisirt in kurzen, dicken Nadeln«.

Es erscheint somit Hemimellithsäure als Oxydationsproduct dieser Isochinolincarbonsäure. Hieraus folgt, dass die Carboxylgruppe in den Benzolkern, und zwar entweder in *o*- oder ana-Stellung zum Stickstoffatom eingetreten ist. Die Oxydation wäre nach folgendem Schema verlaufen.



oder



Claus und Raps[1] haben für die Sulfosäure, deren Barytsalz zuerst in langen Nadeln ausfällt, welche also die von mir verwendete war, die β-Stellung der Sulfogruppe für wahrscheinlich gehalten. Sie stützten sich hiebei auf theoretische Erwägungen unter Zugrundelegung der Claus'schen Isochinolinformel und auf das Verhalten der aus den Sulfosäuren gewonnenen Oxyisochinoline. Später hat aber Gutzeit[2] im

[1] J. f. pr. Ch. 45. S. 241.

[2] J. f. pr. Ch. 47. S. 437.

Digitized by Google

Claus'schen Laboratorium aus dem Amidoisochinolin, für welches durch die Untersuchungen von Claus und Hoffmann,[1] sowie durch die im hiesigen Laboratorium von Fortner[2] ausgeführten Versuche übereinstimmend die *o*- oder ana-Stellung sichergestellt ist, ein Oxyisochinolin dargestellt, welches dem früher aus der Sulfosäure bereiteten »zum Verwechseln ähnlich ist«. Daraus würde sich ergeben, dass Claus jetzt für diese Sulfosäure die Stellung *o*- oder ana- für nicht unwahrscheinlich hält, was auch mit dem, bei der Oxydation der aus dieser Sulfosäure dargestellten Isochinolincarbonsäure, gewonnenen Resultate in Übereinstimmung stehen würde.

Bei anderen Oxydationen, die bei 60—80°, unter strenger Wahrung der Neutralität, vorgenommen wurden, wurde im Ätherauszuge in geringer Menge eine Substanz erhalten, die bei etwa 100° sinterte, bei 110—130° unter Gasentwickelung sich verflüssigte, bei 180° wieder fest wurde und endlich gegen 225° schmolz. Beim Kochen dieser Substanz mit Kalilauge wurde qualitativ Bildung von Ammoniak nachgewiesen, was für die Bildung eines Imids bei der Oxydation der Isochinolincarbonsäure spricht. Der Schmelzpunkt von 225°, der dem Phtalimid entspricht, sowie das Verhalten der Substanz bei höherer Temperatur deutet wohl darauf hin, dass eine, wenn auch etwas verunreinigte, Phtalimidcarbonsäure vorliege, die, wie es ja sehr wahrscheinlich ist, Kohlensäure abspaltet, um endlich in Phtalimid überzugehen.

Die mit Äther erschöpfte, noch saure Oxydationsflüssigkeit wurde mit kohlensaurem Natrium genau neutralisirt, eingedampft und in das doppelte Volum Alkohol eingegossen. Es wurde von den ausgeschiedenen Mineralsalzen abfiltrirt, der Alkohol verdampft und der wässerige Rückstand mit überschüssigem Kupferacetat versetzt. Es entstand ein hellblauer, krystallinischer Niederschlag, der sich beim Kochen noch vermehrte, im Ganzen aber doch nicht beträchtlich war. Das Kupfersalz wurde in Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff gefällt und die vom Schwefelkupfer filtrirte Lösung, die röth-

[1] J. f. pr. Ch., S. 265.

[2] Monatshefte für Chemie, XIV. 146.

Digitized by Google

lich gefärbt war, eingedunstet. Es fiel eine geringe Menge brauner Krystalle aus, die auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren nicht rein wurden. Dementsprechend ist auch der Schmelzpunkt nicht scharf, und es ist nicht fraglich, dass ein Gemenge vorliegt. Auf dessen Trennung musste wegen der geringen Menge verzichtet werden, doch machen es einige Versuche im höchsten Grade wahrscheinlich, dass der Hauptbestandtheil dieser Substanz, die hier zu erwartende Cinchomeronsäure ist. Dafür spricht, dass die Substanz in Salzsäure löslich ist und dass aus dieser Lösung prismatische, gelbe Krystalle erhalten werden können; ferner, dass eine Probe der Säure, mit Kalk destillirt, ein nach Pyridin riechendes Öl gibt, das, mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt, ein Doppelsalz liefert, welches unter dem Mikroskope ganz so aussieht, wie das aus reinem Pyridin unter gleichen Verhältnissen dargestellte Chlorplatinat.

Digitized by Google

JAN 5 1895
132

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIII. BAND. I. BIS III. HEFT.

JAHRGANG 1894. — JÄNNER BIS MÄRZ.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 5 TEXTFIGUREN.)

WIEN, 1894.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

Digitized by Google

INHALT

des 1. bis 3. Heftes Jänner bis März 1894 des CIII. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

	Seite
I. Sitzung vom 4. Jänner 1894: Übersicht	3
II. Sitzung vom 11. Jänner 1894: Übersicht	6
Herzig J. und *Smoluchowski Th, v.*, Zur Kenntniss des Aurins	8
Mauthner J. und *Suida W.*, Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins (Mit 2 Textfiguren)	21
III. Sitzung vom 18. Jänner 1894: Übersicht	52
Lippmann Ed., Über ein isomeres Jodmethyl-Brucin	54
IV. Sitzung vom 1. Februar 1894: Übersicht	59
Niemilowicz L., Über die α-Epichlorhydrinpiperidin-Verbindungen	61
Zawalkiewicz Z., Über eine neue pyknometrische Dichtebestimmungs-Methode der weichen Fette. (Mit 3 Textfiguren)	75
V. Sitzung vom 8. Februar 1894: Übersicht	82
VI. Sitzung vom 15. Februar 1894: Übersicht	84
Herzig J., Über Brasilin und Hämatoxylin	86
VII. Sitzung vom 1. März 1894: Übersicht	97
VIII. Sitzung vom 8. März 1894: Übersicht	99
Franz R., Über die Umwandlung der Citraconsäure in Mesaconsäure	100
Forstner P. und *Skrasp Zd. H.*, Über propionylirte Schleimsäureester	119
Meyer H., Über einige Derivate der Picolinsäure und die Überführung derselben in α-Amidopyridin	128
Jolles Ad., Das Margarin, seine Verdaulichkeit und sein Nährwerth im Vergleich zur reinen Naturbutter [Preis: 20 kr. = 40 Pfg.]	147

Preis des ganzen Heftes: 1 fl. 10 kr. = 2 Mk. 20 Pfg.

Digitized by Google

OCT 28 1895

132

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIII. BAND. IV. UND V. HEFT.

JAHRGANG 1894. — APRIL UND MAI.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 1 TEXTFIGUR.)

WIEN, 1894.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

Digitized by Google

INHALT

des 4. und 5. Heftes April und Mai 1894 des CIII. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Seite

IX. Sitzung vom 5. April 1894: Übersicht 167

Heinisch W., Über einige Derivate der Veratrumsäure und des Veratrols 171

— Über die trockene Destillation des Kalksalzes der Diäthylprotocatechusäure 177

Wechsler A., Zur Kenntniss des Resacetophenons 181

Valenta E., Über die Löslichkeit des Chlor-, Brom- und Jodsilbers in verschiedenen anorganischen und organischen Lösungsmitteln 191

X. Sitzung vom 12. April 1894: Übersicht 196

XI. Sitzung vom 19. April 1894: Übersicht 197

Vortmann G., Elektrolytische Bestimmung der Halogene. (I. Mittheilung) 198

Margulies R., Über die Oxydation normaler fetter Säuren 203

Kulisch V., Über eine Synthese von Chinolin 206

XII. Sitzung vom 4. Mai 1894: Übersicht 213

Arnstein H., Notiz über das Verhalten des trimethylgallussauren Calciums bei der trockenen Destillation 215

Pomeranz C., Synthese des Isochinolins und seiner Derivate. (I. Mittheilung) 219

Goldschmiedt G. und *Hemmelmayr F., v.*, Über das Scoparin. (II. Abhandlung.) (Mit 1 Textfigur) 227

XIII. Sitzung vom 10. Mai 1894: Übersicht 273

XIV. Sitzung vom 25. Mai 1894: Übersicht 275

Mangold C., Einige Beiträge zur Kenntniss der Ricinusöl-, Ricinelaïdin- und Ricinstearolsäure 277

Mauthner J. und *Suida W.*, Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins. (II. Abhandlung) 286

Emich F., Über die Einwirkung des Stickoxydes auf einige Metalle bei höherer Temperatur 299

Prelinger O., Über Stickstoffverbindungen des Mangans 315

Preis des ganzen Heftes: 1 fl. 10 kr. = 2 Mk. 20 Pfg.

Digitized by Google

OCT 23 1895

3

132

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIII. BAND. VI. UND VII. HEFT.

JAHRGANG 1894. — JUNI UND JULI.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 5 TAFELN UND 1 TEXTFIGUR.)

WIEN, 1894.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

Digitized by Google

INHALT

des 6. und 7. Heftes Juni und Juli 1894 des CIII. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

	Seite
XV. Sitzung vom 7. Juni 1894: Übersicht	329
Lachowicz Br., Zur Einwirkung der Anilinbasen auf Benzoin	331
XVI. Sitzung vom 14. Juni 1894: Übersicht	333
XVII. Sitzung vom 21. Juni 1894: Übersicht	334
Lieben Ad., Bemerkungen über die Constitution der fetten Säuren und die Löslichkeit ihrer Salze. (Mit 5 Tafeln)	336
Johanny G., Über die aus der Einwirkung von Blausäure auf ungesättigte Aldehyde hervorgehenden Verbindungen (II. Mittheilung)	347
XVIII. Sitzung vom 5. Juli 1894: Übersicht	363
XIX. Sitzung vom 12. Juli 1894: Übersicht	365
Neumann G., Mangantrichlorid und Chlorokupfersäuren	368
— Quantitative Analyse von Schwermetallen durch Titriren mit Natriumsulfid	374
Kratschmer F. und *Wiener E.*, Grundzüge einer neuen Bestimmungsmethode der Kohlensäure in der Luft	384
Skraup Zd. H., Über die Constitution der Verbindungen von Chinaalkaloiden mit Äthyljodid	388
Gregor G., Über die Einwirkung von Jodmethyl auf Resacetophenonkalium	392
Puntschart C., Über das Verhalten von Hydrojodcinchonin zu Wasser	401
Wenzel F., Synthese des Kynurins	409
Pollak F., Studien über die synthetische Bildung von Mesoweinsäure und Traubensäure	5
Bamberger M., Zur Kenntniss der Überwallungsharze. (II. Abhandlung.) (Mit 1 Textfigur)	
Bryk E., Über die Einwirkung von Jod und Kalilauge auf Fumarsäure	

Preis des ganzen Heftes: 1 fl. 30 kr. = 2 Mk. 60 Pf.

Digitized by Google

OCT 28 1895
132

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIII. BAND. VIII. BIS X. HEFT.

JAHRGANG 1894. — OCTOBER BIS DECEMBER.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 5 TEXTFIGUREN.)

WIEN, 1894.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

Digitized by Google

INHALT

des 8. bis 10. Heftes October bis December 1894 des CIII. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Seite

XX. Sitzung vom 11. October 1894: Übersicht 473

Přibram R. und *Glücksmann C.*, Über die Bildung von α-Naphtholdithiocarbonsäure 478

XXI. Sitzung vom 18. October 1894: Übersicht 486

XXII. Sitzung vom 2. November 1894: Übersicht 491

Herzig J. und *Meyer H.*, Über den Nachweis und die Bestimmung des an Stickstoff gebundenen Alkyls. (Mit 4 Textfiguren) . 492

XXIII. Sitzung vom 8. November 1894: Übersicht 506

XXIV. Sitzung vom 16. November 1894: Übersicht 508

Mach H., Untersuchungen über Abietinsäure. (II. Mittheilung.) (Mit 1 Textfigur) 509

Cohn P., Über einige Derivate des Phenylindoxazens. (I. Mittheilung) 527

XXV. Sitzung vom 29. November 1894: Übersicht 547

Roithner E., Zur Kenntniss des Äthylenoxydes 549

Herzig J., Studien über Quercetin und seine Derivate. (X. Abhandlung) 567

— und *Pollak J.*, Über die Einwirkung von Alkalien auf bromirte Phloroglucinderivate 584

Georgievics G., v., Über das Wesen des Färbeprocesses 589

XXVI. Sitzung vom 6. December 1894: Übersicht 605

Hübner E., Über das Verhalten der Kalksalze einiger aromatischer Äthersäuren bei der trockenen Destillation 607

Pomeranz C., Über den Phenyläther des Glycolaldehyds 627

Brunner K., Bildung von Propyltartronsäuren aus den Dibutyryldicyaniden 635

Digitized by Google

Seite

XXVII. Sitzung vom 13. December 1894: Übersicht 663

Skraup Zd. H., Über die Affinität einiger Basen in alkoholischer Lösung 665

Ratz Fl., Über das Cinchotenin 677

Gintl W. H., Über das Verhalten des äthylglycolsauren Kalkes bei der trockenen Destillation 693

Jeiteles B., Über ein Cyanid und eine Carbonsäure des Isochinolins 697

Preis des ganzen Heftes: 1 fl. 60 kr. = 3 Mk. 20 Pfg.

Digitized by Google

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden vier gesonderten **Abtheilungen,** welche auch einzeln bezogen werden können:

Abtheilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Krystallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie und Reisen.

Abtheilung II. a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abtheilung II. b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abtheilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Manuscripte voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichniss ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung F. Tempsky (Wien, IX., Wasagasse 12) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 5 fl. oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr. oder 3 Mark.

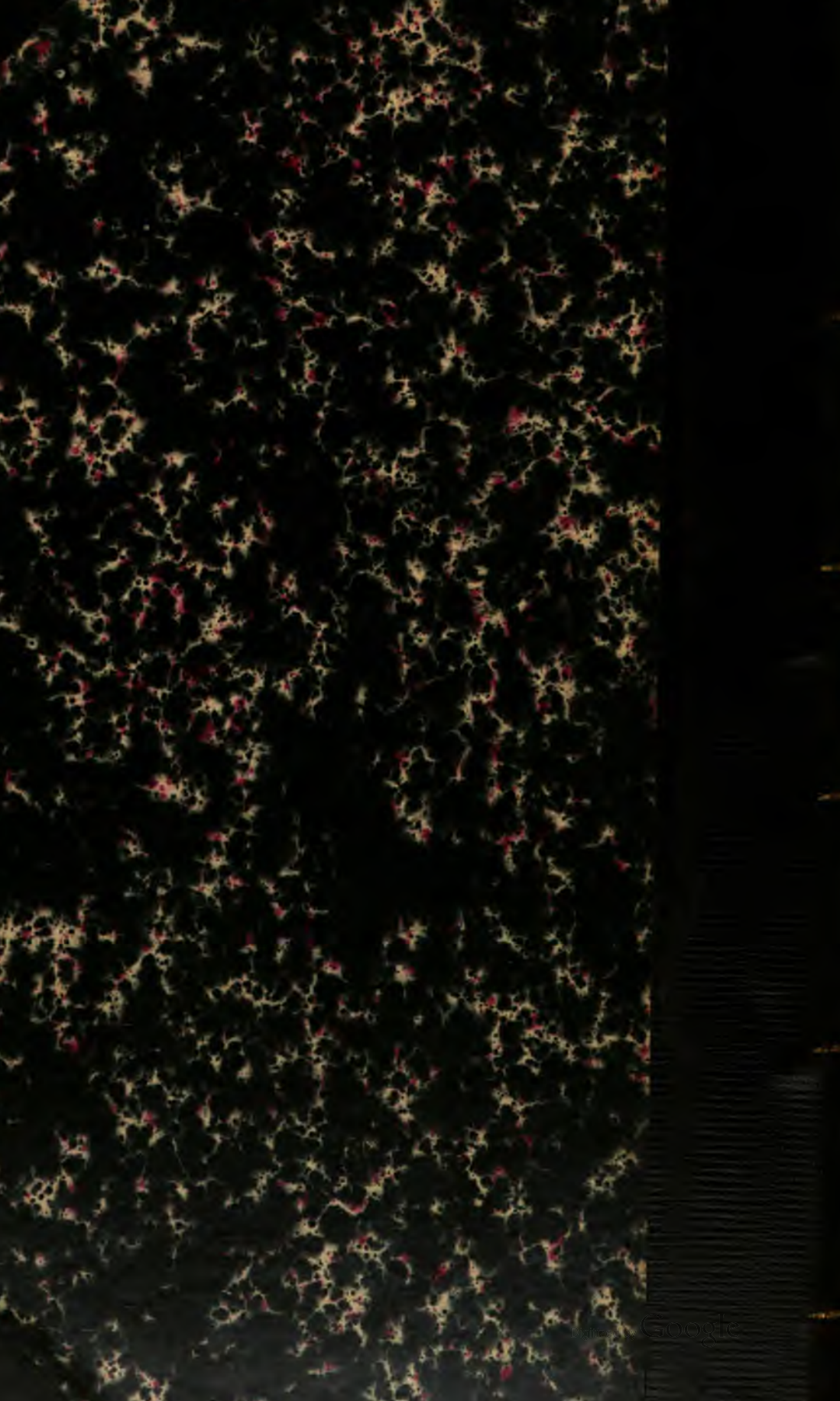
Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

3 2044 093 295 897

Digitized by Google